ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

R. ABEGG IN BRESLAU, S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, E. BECKMANN IN LEIPZIG, G. BREDIG UND J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG, E. COHEN IN UTRECHT, H. GOLDSCHMIDT IN KRISTIANIA, F. HABER IN KARLSRUHE, A. HANTZSCH IN LEIPZIG, A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. LANDOLT IN BERLIN, M. LE BLANC IN LEIPZIG, H. LE CHATELIER IN PARIS, O. LEHMANN IN KARLSRUHE, W. NERNST IN BERLIN, A. A. NOYES IN BOSTON, O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ, SIR W. RAMSAY IN LONDON, TH. W. RICHARDS IN CAMBRIDGE, R. SCHIFF IN PISA, W. SPRING IN LÜTTICH, T. E. THORPE IN LONDON, P. WALDEN IN RIGA, R. WEGSCHEIDER IN WIEN

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN 'T HOFF**

EMER. PROFESSOR D. UNIVERS. ZU LEIPZIG — PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU BERLIN

SIEBENUNDSECHZIGSTER BAND

MIT 209 FIGUREN IM TEXT UND 2 TAFELN

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1909

Inhalt des siebenundsechzigsten Bandes.

Heft 1.

Ausgegeben am 6. Juli 1909.

Heft 2.

Ausgegeben am 23. Juli 1909.

Heft 3.

Ausgegeben am 17. August 1909.

Bücherschau.

Heft 4.

Ausgegeben am 3. September 1909.

Heft 5.

Ausgegeben am 24. September 1909.

Heft 6.

Ausgegeben am 12. Oktober 1909.

Piezochemische Studien. I.

Von

Ernst Cohen und L. R. Sinnige.

(Mit 14 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 7. 4. 09.)

Der Einfluss des Druckes auf die Affinität.

Einleitung.

1. Da die Technik heute Apparate zu erzeugen imstande ist, mittels derer sich sehr hohe Drucke hervorrufen und beliebig lange konstant erhalten lassen, scheint es an der Zeit, eine Anzahl von Problemen zur Hand zu nehmen, deren Lösung bisher noch nicht möglich erschien. Die vorliegende Abhandlung enthält den ersten Teil unserer Vorstudien zur Beantwortung der Frage: Welchen Einfluss übt der Druck aus auf die Affinität?

Nachdem man nach van't Hoffs Vorgang[1]) die maximale äussere Arbeit einer chemischen Umwandlung als das Mass der Affinität festgesetzt hat, ist es bekanntlich möglich geworden, deren Wert genau zu bestimmen. van't Hoff hat ferner darauf hingewiesen, dass wir durch die Bestimmung der E. K. einer reversiblen galvanischen Kette den Wert der maximalen äussern Arbeit kennen lernen, die die Umwandlungen, die sich in der betreffenden Kette abspielen, bei den herrschenden Temperatur- und Druckverhältnissen zu liefern imstande sind, mit andern Worten, dass jede Bestimmung der E. K. einer reversiblen Kette gleichfalls eine Affinitätsbestimmung ist.

Hieraus ergibt sich, dass auch die Affinität eine Funktion ist der Temperatur und des Druckes.

Unser Problem lässt sich somit zurückführen auf die Frage: Welchen Einfluss übt ein äusserer Druck aus auf die E. K. umkehrbarer galvanischer Ketten?

---

[1]) Kongl. Svenska Vetenskaps Akademiens Handlingar **21,** 50 (1886). Zitat nach Separatabdruck.

2. Wird einem beliebigen System eine gewisse Wärmemenge (dQ) zugeführt, so gilt im allgemeinen folgende Beziehung[1]):

$$dQ = d\varepsilon + pdv + Ede + mgdh + \cdots \quad (1)$$

in der $d\varepsilon$ die Zunahme der innern Energie des Systems ist, pdv die gegen den äussern Druck geleistete Arbeit, Ede die geleistete elektrische Arbeit, $mgdh$ die Arbeit, welche das System gegen die Schwerkraft leistet.

In dem Spezialfalle, wo das System vollständig reversibel arbeitet, ist bekanntlich:

$$\frac{dQ}{T} = d\eta.$$

Setzen wir diesen Wert für dQ in (1) ein, und sehen wir ab von dem Einfluss der Schwerkraft[2]), des Magnetismus usw., so finden wir:

$$Td\eta = d\varepsilon + pdv + Ede,$$

also:

$$d\varepsilon = Td\eta - pdv - Ede. \quad (2)$$

Führen wir jetzt in diesen Ausdruck das thermodynamische Potential (ζ) ein, so ist, da bei Definition:

$$d\zeta = d(\psi + pv),$$

wo ψ die freie Energie des Systems vorstellt:

$$\psi = \varepsilon - T\eta$$

und:

$$d\zeta = d(\varepsilon - T\eta + pv),$$

also:

$$d\zeta = d\varepsilon - Td\eta - \eta dT + pdv + vdp.$$

Setzen wir jetzt hierin den Wert von $d\varepsilon$ aus Gleichung (2) ein, so finden wir:

$$d\zeta = -Ede - \eta dT + vdp.$$

Ist T konstant, so wird, da $d\zeta$ ein totales Differential ist, folgende Gleichung gelten:

$$-\left(\frac{dE}{dp}\right)_{T.e} = \left(\frac{dv}{de}\right)_{T.p} \quad (3)$$

Diese Gleichung wurde auch von Duhem[3]) auf anderem Wege abgeleitet.

3. Integrieren wir zwischen den Druckwerten 0 und π, so entsteht die Gleichung[4]):

---

[1]) J. Willard Gibbs, Trans. of the Connecticut Academy of Arts and Sciences [2] **3**, 508 (1878).

[2]) Vgl. des Coudres, Wied. Ann. **46**, 292 (1892).

[3]) Le Potentiel Thermodynamique et ses applications. 117. Paris 1886.

[4]) Die nachfolgenden Überlegungen verdanken wir einer Diskussion, welche wir seinerzeit mit Herrn Kollegen Kohnstamm und Herrn. Dr. N. Quint Czn in der Amsterdamer Naturforschenden Gesellschaft über den betreffenden Gegenstand zu halten Gelegenheit hatten.

$$-(E_\pi - E_0) = \int_0^\pi \left(\frac{dv}{de}\right)_{p.T} dp,$$

$\left(\frac{dv}{de}\right)_{p.T}$ ist nun die Volumenänderung, die das System erfährt, wenn wir bei konstantem Drucke und konstanter Temperatur die Elektrizitätsmenge de hindurchgehen lassen.

Nennen wir das Volumen des Systems beim Anfange dieses Vorganges v_1, nachdem 96540 Coulombs durch dasselbe geflossen sind, v_2, so ist die dadurch eingetretene Volumenänderung $v_2 - v_1$.

Führen wir diesen Wert in unsere Gleichung ein, so finden wir:

$$-(E_\pi - E_0) = \int_0^\pi (v_2 - v_1)\, dp.$$

Integrieren wir partiell nach π, so nimmt sie folgende Form an:

$$-(E_\pi - E_0) = (v_2 - v_1)\pi + \int_0^\pi p\, dv_2 - \int_0^\pi p\, dv_1$$

oder auch:

$$E_\pi - E_0 = (v_1 - v_2)\pi + \int_0^\pi p\, dv_1 - \int_0^\pi p\, dv_2.$$

Der zweite Term des rechten Gliedes der Gleichung enthält nun die Differenz zwischen den Volumenänderungen, die eintreten, wenn wir unser System vor und nach dem Durchgang der betreffenden Elektrizitätsmenge unter den Druck π bringen würden.

Betrachten wir nun ein System, das ausschliesslich aus festen und flüssigen Phasen besteht, so werden diese Volumenänderungen bestimmt durch die Kompressibilitätskoeffizienten der reagierenden Stoffe; sie sind somit sehr gering. Die Differenz dieser beiden Werte ist also eine Grösse, die in bezug auf den ersten Term des zweiten Gliedes der Gleichung zu vernachlässigen ist. In diesem Falle wird unsere letzte Gleichung:

$$E_\pi - E_0 = \pi\,(v_1 - v_2). \tag{4}$$

Diese Beziehung sagt also aus, dass die Veränderung der E. K. eines reversiblen Systems ohne Gasphase proportional ist der Druckänderung und der Differenz zwischen dem Volumen der reagierenden Stoffe vor und nach dem Durchgang einer bestimmten Elektrizitätsmenge (96540 Coulombs).

Kritische Übersicht der ältern Untersuchungen.

4. Die erstern Untersuchungen zur Prüfung der Formel (4) rühren von Henri Gilbault her[1]).

Viel ältern Datums sind aber Untersuchungen, die den Nachweis lieferten, dass die E. K. zwischen Flüssigkeiten und Metallen eine Änderung erfährt, wenn auf derartige Systeme ein äusserer Druck einwirkt.

du Bois Reymond[2]) wies bereits 1854 nach, dass ein elektrischer Strom entsteht, wenn zwei identische, in dieselbe Flüssigkeit eingetauchte Elektroden ungleichen Drucken unterworfen werden.

Er weist aber gleichzeitig darauf hin, dass die beobachtete Abweichung der Galvanometernadel ganz oder teilweise daher rühren kann, dass Thermoströme entstehen, bzw. Ströme, die durch die Bewegung der Elektroden erzeugt werden.

5. Diese Untersuchungen wurden von H. Wild[3]) wiederholt. Er benutzte ein 2·9 m langes Rohr und brachte an beide Enden amalgamierte Zinkelektroden. Das Rohr wurde vertikal aufgestellt, nachdem es mit einer Zinksulfatlösung beschickt worden war. In dieser Weise wurde auf die untere Elektrode ein Druck von etwa $^2/_3$ Atm. ausgeübt. Aus einer grössern Anzahl Versuchsreihen zieht Wild den Schluss[4]): „Aus unserer Beobachtung lässt sich mit Sicherheit schliessen, dass die elektromotorische Kraft zwischen amalgamiertem Zink und Zinkvitriollösung durch Vermehrung des Druckes um $^2/_3$ Atm. nicht um eine Grösse verändert wird, welche $^1/_{400000}$ der E. K. eines Daniellschen Elementes entspricht."

6. Bichat und Blondlot[5]) glaubten, qualitativ nachgewiesen zu haben, dass sich die E. K. der Kette *Cu*—$CuSO_4$-Lösung—*Pt* um etwa 1 Millivolt pro 100 Atm. Druckunterschied ändert. Auch das System *Pt*—$AgNO_3$-Lösung—*Ag* wies eine Erhöhung der E. K. auf, und zwar 0·5 Millivolt pro 100 Atm. Druckzunahme. Beide Versuche wurden in einem Cailletetschen Rohre ausgeführt.

Es liegt auf der Hand, dass man bei derartigen geringen Änderungen in der zu messenden E. K. hohe Anforderungen an die Ge-

---

[1]) Lumière électrique **42**, 7, 63, 175, 220 (1891); Compt. rend. **113**, 465 (1891); Electrician **27**, 711 (1891). Auch: Annales de la Faculté des Sciences de l'Université de Toulouse. Ohne Jahreszahl. Zitat nach Separatabdruck.

[2]) Bericht über die Verhandlungen der königl. preuss. Akad. der Wissenschaften zu Berlin 288, 1854.

[3]) Pogg. Ann. **125**, 119 (1865).

[4]) Loc. cit. S. 125.

[5]) Journal de Physique [2] **2**, 503 (1883).

nauigkeit der Untersuchungsmethode zu stellen hat; ausserdem aber müssen in derartigen Fällen die Stoffe, die als Elektrodenmaterial zur Verwendung kommen, elektrisch scharf definiert sein. Dies ist nun aber, wie wir später sehen werden, beim Kupfer und Platin keineswegs der Fall.

Auf Grund dieser Tatsachen ist denn auch der genannten Untersuchung kein grosser Wert beizulegen.

7. Im nämlichen Jahre erschien eine Abhandlung von F. Niemöller[1]), in der auf theoretischer Grundlage ein Ausdruck abgeleitet wurde für den Zusammenhang zwischen der Änderung der E. K. reversibler Ketten und dem Druck. Sein Schluss[2]): „die Änderung der E. K. ist also dem Quadrate des Druckes proportional, ist im Widerspruch mit der in der Einleitung (S. 3) abgeleiteten Gleichung. Niemöllers Irrtum liegt dort[2]), wo er das zum Drucke zugehörige Volumen v_1, das somit eine Funktion von s (dem Gewichte der in der Flüssigkeit aufgelösten Salzmenge) ist, beim Differenzieren nach s als konstant betrachtet und somit ein wichtiges Glied vernachlässigt.

8. Die ersten Untersuchungen, die hier ausführlicher erörtert werden sollen, sind die von Henri Gilbault[3]). Dies scheint um so nötiger zu sein, da sie in hohem Masse die Kritik herausfordern, und weil die scheinbar genauen Resultate den Eindruck erwecken, dass die erhaltenen Ergebnisse richtig sind. Diesem Umstande ist es wohl zuzuschreiben, dass selbst die neuesten physikalischen und chemischen Hand- und Lehrbücher die Resultate dieser Untersuchung ohne weiteres reproduzieren.

Zur Prüfung der Richtigkeit des Ausdruckes $E_\pi - E_0 = \pi(v_1 - v_2)$ unterwarf er mehrere Typen von Ketten[4]) in einem Cailleletschen Apparate Drucken, die von 1—500 Atm. anstiegen.

Die Bestimmung der E. K. wurde nach drei verschiedenen Messmethoden durchgeführt.

Der erste Typus war die Daniellsche Kette, die nach dem Schema: Cu—$CuSO_4$-Lösung—$ZnSO_4$-Lösung—Zn konstruiert war.

Der Diffusion wurde „vorgebeugt", indem man zwischen den betreffenden Sulfatlösungen ein Scheibchen aus Pergamentpapier einschaltete.

---

[1]) Loc. cit. 431.

[2]) Vgl. R. Gans, Drudes Ann. **6**, 323 (1901).

[3]) Vgl. Note 1, S. 4.

[4]) Die Ketten mit Gasphase, die Gilbault auch untersuchte, bleiben hier vorläufig ausser Betracht.

Die Lösungen hatten in den verschiedenen Versuchen eine beliebige Konzentration; nur ein einziger Versuch wurde mit gesättigten Lösungen ausgeführt. Die Elektroden wurden aus Zink, bzw. Kupfer angefertigt. Nun ist es aber eine bekannte Tatsache, dass Metalle im allgemeinen kein scharf definiertes Potential gegen die Lösungen ihrer Salze aufweisen, so dass eine galvanische Kette, in der zwei Elektroden aus reinen Metallen vorkommen, im allgemeinen keine konstante E. K. besitzt.

Wie wenig Kupfer z. B. elektrisch scharf definiert ist, kann die nachstehende Angabe[1]) beweisen.

Die E. K. einer Daniellschen Kette betrug:

Copper,	perfectly pure, unoxidised	1·072 Volt.
„	slightly oxidised, brown spots	1·076 „
„	more oxidised	1·002 „
„	covered with dark brown oxide film	1·089 „
„	cleared, replated with fresh, pinkish electrosurface	1·072 „

Nun ist aber Konstanz der E. K. bei konstanter Temperatur und konstantem Drucke die erste Anforderung, die man an eine Kette zu stellen hat, die zu derartigen Versuchen verwendet werden soll. Hätte Gilbault seine Elektroden durch Amalgame der betreffenden Metalle ersetzt, so hätte bei bestimmter Zusammensetzung derselben das Daniellsche Element benutzt werden können[2]).

Ausserdem aber ist die E. K. eine Temperaturfunktion; da nun das Komprimieren der Kette eine Wärmeentwicklung zur Folge hat, so soll die E. K. erst dann gemessen werden, wenn die betreffende Kette die Versuchstemperatur wieder angenommen hat.

Gilbault hat nun aber hierauf nicht geachtet, ja, in seiner Abhandlung wird die Temperatur, bei der die Versuche angestellt werden, gar nicht erwähnt. Es liegt somit auf der Hand, anzunehmen, dass auf genaue Temperaturregulierung nicht genügend geachtet worden ist. Jedenfalls wurden die Versuche nicht in Thermostaten ausgeführt.

Das Fehlen dieser Fürsorgen macht denn auch schon von vornherein den Wert der Messungen sehr zweifelhaft, selbst in dem Falle, wo eine reversible Kette zur Untersuchung gelangte.

---

[1]) Fleming, Phil. Magaz. [5] **20**, 126 (1885); Ernst Cohen und J. W. Commelin, Zeitschr. f. Elektrochemie **9**, 431 (1903).

[2]) Vgl. Ernst Cohen, F. D. Chattaway und W. Tombrock, Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 706 (1907).

Gilbault stellt nun weiter zur Berechnung der Volumenänderung, die beim chemischen Vorgange in der Daniellschen Kette eintritt, folgende Gleichung auf:

$$Zn + ZnSO_4 . 7\,H_2O + CuSO_4 . 5\,H_2O + 2\,H_2O + Cu =$$
$$= 2\,(ZnSO_4 . 7\,H_2O) + 2\,Cu.$$

Diese Gleichung entspricht indes nicht den Tatsachen; der Vorgang ist viel komplizierter, wie der eine von uns seinerzeit auch in Gemeinschaft mit Chattaway und Tombrock nachgewiesen hat[1]). Wir kommen auf diesen Punkt später bei der Behandlung unserer eigenen Versuche noch ausführlich zurück. Diese Umwandlungen sind von einer Volumenänderung begleitet, die in Rechnung gezogen werden muss. Ferner aber hat Gilbault nicht darauf geachtet, dass im allgemeinen die Löslichkeit auch eine Druckfunktion ist. Dass sich hierdurch in die Berechnung der Volumenänderung in Ketten, die gesättigte oder fast gesättigte Lösungen enthalten, Fehler einschleichen können, ist ohne weiteres verständlich.

Aber nicht nur der Mechanismus vieler seiner Ketten war ihm unbekannt. Auch die spezifischen Gewichte der in den Ketten verwendeten Materialien waren nicht speziell bestimmt worden. So benutzte er zur Berechnung der Volumenänderung, die eintritt, wenn ein g-Äquivalent Zink in Lösung geht, und eine entsprechende Menge Kupfer sich niederschlägt, Werte, deren Herkunft er nicht angibt. Da Temperaturangaben fehlen, so lassen sich die betreffenden Zahlenwerte nicht kontrollieren. Seit den schönen Untersuchungen von Kahlbaum[2]), Spring[3]) und ihren Mitarbeitern wissen wir aber, dass die Ermittlung des spez. Gewichtes selbst von Metallen kein ganz einfaches Verfahren ist. Wir werden übrigens später bei unserer Untersuchung darauf zurückkommen. Dass unter diesen Verhältnissen der von Gilbault für $v_1 - v_2$ gefundene Wert bedeutend von dem richtigen abweichen konnte, leuchtet sofort ein, und dieser Fehler geht in die Gleichung für den Einfluss des Druckes auf die E. K. über. Gilbault konstatiert dies selbst, schreibt die Abweichung indes nicht auf Rechnung seiner Methode zur Bestimmung von $v_1 - v_2$ aber auf „des actions secondaires, sur la nature desquelles je n'ose pas me prononcer, mais qui, certainement à ces hautes pressions, se produisent très facilement“[4]).

---

[1]) Vgl. Note 2, S. 6 und Ernst Cohen, Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 67 (1900).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **29**, 177 (1902).

[3]) Bulletin, Acad. Roy. de Belgique (Classe des Sciences) Nr. 12, 1066 (1903). Zitat nach Separatabdruck.

[4]) Loc. cit. 29.

Bei der Berechnung der Volumenänderung in der Callaudschen Kette hat sich noch ein neuer Fehler eingeschlichen. Gilbault benutzte ein Zinkamalgam als Elektrode. Wird diesem aber bei der Betätigung der Kette 1 g-Atom Zink entzogen, so hat dies selbstverständlich eine Volumenänderung zur Folge: diese lässt sich bestimmen, wie wir weiter unten nachweisen werden. Gilbault hat sie indes gänzlich übersehen. Der Versuch lehrt, dass auch hier sein „berechneter“ und „gefundener“ Wert nicht übereinstimmen, und wie in dem Falle der Daniellschen Kette, soll auch hier eine Spekulation aushelfen zur Erklärung der Abweichungen in dem Werte von $v_1 - v_2$.

Wir glauben uns betreffs andern von Gilbault untersuchten Ketten jetzt kurz fassen zu können: Alle soeben gemachten Bemerkungen gelten mutatis mutandis auch dort.

Zusammenfassend kommen wir zu dem Schlusse, dass die Gilbaultschen Untersuchungen für unser Problem keinen Wert haben:

1. da die Volumenänderungen, die in den Ketten beim Stromdurchgang eintreten, fehlerhaft berechnet wurden;
2. weil nicht auf das Konstanterhalten der Temperatur geachtet wurde;
3. weil das benutzte Elektrodenmaterial nicht genügend scharf elektrisch definiert war;
4. da bei der Messung der Ketten unter Druck das Eintreten des Gleichgewichtes nicht abgewartet wurde.

9. Vor etwa acht Jahren erschien eine Abhandlung von Rolla R. Ramsey[1]) über den Einfluss des Druckes auf die E. K. galvanischer Ketten. Im ersten Teil derselben behandelt er den Einfluss der Schwerkraft auf die E. K., im zweiten Teil den hoher, äusserer Drucke. Nur dieser Teil interessiert uns an dieser Stelle.

Die untersuchten Ketten wurden Drucken von 1—300 Atm. unterworfen. Im Gegensatz zu Gilbault nahm Ramsey die nötigen Fürsorgen zur Erzielung einer konstanten Temperatur (auf 0·1°); über den absoluten Wert derselben erfahren wir indes nichts näheres.

Auch benutzte Ramsey scharf elektrisch definiertes Material, indem er die Weston- und Clarkschen Normalelemente in den Kreis seiner Untersuchungen zog.

Dennoch verdienen die von Ramsey mitgeteilten Werte wenig Zutrauen, da auch er bei der Bestimmung der E. K. das Eintreten des Gleichgewichtes der Ketten nicht abwartete. Dies ergibt sich unzweideutig, wo er bei der Erörterung des Clarkschen Elementes sagt: „but

[1]) Phys. Rev. **13**, 1 (1901).

it is necessary to allow the cells to stand a few minutes at each pressure, to allow the E. M. F. te become constant".

Bei dem Westonschen Element wird diese Bemerkung nicht gemacht, so dass dort vielleicht auch nicht während dieser „few minutes" gewartet wurde. Unsere Versuche werden zeigen, dass es unumgänglich ist, den Versuch während einer viel längern Zeit (etwa $1^1/_2$ Stunden) fortzusetzen, da sich das Gleichgewicht erst dann endgültig eingestellt hat.

Die gefundenen Werte werden von Ramsey nicht mit der Formel verglichen, sondern nur dazu benutzt, um nachzuweisen, dass die Änderung der E. K. der Änderung des Druckes proportional ist. Die Berechnung der Volumenänderung ist für keine der untersuchten Ketten durchgeführt, so dass wir hierauf nicht weiter einzugehen haben.

10. Zwei Jahre später erschien eine zweite Abhandlung von der Hand desselben Forschers[1]). Aus den früher von ihm bestimmten Werten für $E_\pi - E_0$ berechnet er mittels der Formel $v_1 - v_2$ und versucht, diesen Wert auf experimentellem Wege zu kontrollieren. Dazu benutzte er eine Kette, die folgenderweise zusammengesetzt war: Die beiden Schenkel eines Clarkschen Elementes nach dem bekannten H-Typus waren am untern Ende zugeschmolzen. Der eine Schenkel wurde zu einer feinen Kapillare ausgezogen, während der andere einen gut schliessenden Hahn trug. In dieser Weise war das Element ganz verschlossen und konnte zugleich als Dilatometer benutzt werden.

Nachdem die Kette mit dem betreffenden Amalgam, der Paste, den Kristallen und mit Quecksilber beschickt worden war, wurden die Kapillare und das Rohr, das den Hahn trug, angeschmolzen. Durch den Hahn brachte man nun eine gesättigte Zinksulfatlösung in das Element. Der Stand dieser Flüssigkeit wurde an der Kapillare abgelesen, nachdem das Ganze eine bestimmte Temperatur angenommen hatte. Sodann wurde ein Strom von bekannter Stärke durch das Element geschickt; nach einiger Zeit wurde der Stand der Flüssigkeit in der Kapillare aufs neue notiert. In dieser Weise wäre es möglich gewesen, direkt die Volumenänderung zu messen, die dem Durchfliessen einer bestimmten Elektrizitätsmenge entspricht.

Infolge der äusserst geringen Löslichkeit des Depolarisators (des Merkurosulfates) ändert sich aber auch bei äusserst schwachen Strömen die E. K. der Kette ganz erheblich. Die Diffusion des Merkurosulfates findet sehr langsam statt, so dass alsbald Polarisation eintritt. Speziell

---

[1]) Phys. Rev. **16**, 2 (1903).

dazu angestellte Versuche zeigten uns, dass selbst bei einer Stromstärke von nur 0·5 Milliamp. nach einer Stunde die E. K von 1·4202 auf etwa 0·1346 Volt gefallen war.

Infolge dieses Verhaltens ist es denn auch nicht möglich, den Wert von $v_1 - v_2$ an den Normalelementen direkt zu bestimmen. Ramsey hat sich dennoch der Mühe unterzogen, eine Reihe derartiger Bestimmungen auszuführen, wobei Stromstärken zur Verwendung kamen, die von 0·12 bis 1·45 Milliamp. wechselten.

Die in dieser Weise gefundenen Werte für die Volumenänderung in der Clarkschen Kette beim Durchgang von 1 Coulomb schwanken denn auch in seiner Tabelle zwischen 0·018 und 0·232 cmm!

11. Im Jahre 1901 erschien eine Erörterung der Duhemschen Formel seitens R. Gans[1]), in der nachgewiesen wurde, dass diese Gleichung nur dann streng gültig ist, falls es sich um Ketten ohne Überführung handelt. Gans leitet nun ferner eine Formel ab, in der auch der Überführung Rechnung getragen wird; er wendet sie an auf das Studium des Druckeinflusses auf die E. K. der Konzentrationsketten und findet gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Versuch[2]). Da in unsern hier zunächst zu beschreibenden Versuchen stets mit Ketten ohne Überführung gearbeitet wurde, können wir vorläufig von der Besprechung der Versuche von Gans absehen.

12. Schliesslich sei noch darauf hingewiesen, dass Fr. Dolezalek gelegentlich seiner schönen Studien über den Bleiakkumulator[3]) auf direktem Wege die dort eintretende Volumenänderung ermittelt hat. Bei Wiederholung der betreffenden Versuche fanden wir aber, dass selbst bei 0° eine störende Gasentwicklung stattfindet, die genaues Arbeiten unmöglich macht. Da es hier aber nur eine beiläufige Bestimmung gilt, so kommen wir später ausführlich auf den Gegenstand zurück.

13. Fassen wir die erörterten Untersuchungen zusammen, so glauben wir feststellen zu müssen, dass bis heute die Frage, welchen Einfluss der äussere Druck auf die E. K. reversibler Systeme ausübt, nicht gelöst ist

Untersuchen wir nun an der Hand der oben gemachten Bemerkungen, welche Anforderungen an eine galvanische Kette zu stellen sind, bei der man den Einfluss des Druckes auf die E. K. bestimmen will, so lassen sich diese wie folgt formulieren:

1. Die Kette muss reversibel sein.

---

[1]) Drud. Ann. **6**, 315 (1901).

[2]) Vgl. auch F. Braun, Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 270 (1887).

[3]) Die Theorie des Bleiakkumulators, Halle a. S. 1901, S. 55.

2. Die Kette muss reproduzierbar sein und bei konstanter Temperatur und konstantem Drucke eine konstante E. K. aufweisen.
3. Der Mechanismus der Kette muss vollständig bekannt sein.

Im Zusammenhange mit diesen Überlegungen ist die Zahl der Ketten, die sich heute zu einer derartigen Untersuchung eignen, eine sehr geringe. In den Vordergrund treten die als Normalelemente benutzten Clark- und Westonschen Elemente. Diese entsprechen in hohem Masse den unter 1. und 2. genannten Forderungen, während wir auch den Mechanismus jetzt gut kennen[1]). In dritter Linie haben wir die Kette *Cd*—Kadmiumsulfatlösung—*Cd*-Amalgam 12·5 Gew.-$^0/_0$ in den Kreis unserer Untersuchung gezogen. Diese von Hulett[2]) ausführlich studierte Kette eignet sich, wie man sehen wird, ganz vorzüglich zu derartigen Studien. Ehe wir aber zur Beschreibung der betreffenden Versuche übergehen, folge hier zunächst ein Kapitel über die benutzten Apparate und Materialien.

Potentiometer und Apparate.

A. Die Normalelemente.

14. Da sämtliche Messungen der E. K. auf diese Normalien bezogen wurden, haben wir deren Herstellung ganz besondere Sorgfalt zugewendet. Fig. 1 ist eine Abbildung der benutzten Form. Die beiden Schenkel des Gefässes waren am untern Ende mittels Emailglas zugeschmolzen; die dasselbe durchsetzenden Platindrähte waren an der Innenseite spiralförmig aufgerollt.

Das verwendete Quecksilber war nach vorangehender chemischen Reinigung mittels verdünnter Salpetersäure zweimal im Vakuum destilliert worden nach dem Hulettschen Verfahren[3]). Das Kadmium und das Zink rührten von Kahlbaum-Berlin her; das $CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$ von Merck-Darmstadt. Das $ZnSO_4 . 7 H_2O$ war ein sehr reines Handelspräparat von unbekannter Herkunft. Wir glaubten, von nochmaliger Reinigung der genannten Materialien absehen zu dürfen, da Weston- und Clarksche Elemente, die wir mittels derselben hergestellt hatten[4]), bei 25·0° die E. K. aufwiesen, die sie nach den Messungen der Phys. Techn. Reichsanstalt zu Charlottenburg besitzen sollen.

---

[1]) Ernst Cohen, Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 62, 612 (1900).

[2]) A low voltage standard cell, A paper read at the 7th. general Meeting of the Electrochemical Society, held at Boston (1905). Zitat nach Separatabdruck.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 611 (1900).

[4]) Das in jenen Ketten verwendete Merkurosulfat war von Kahlbaum bezogen worden.

Das Merkurosulfat für unsere Normalketten war auf elektrolytischem Wege dargestellt nach dem von **Wolff** und **Waters** beschriebenen Verfahren[1]). Fig. 2 stellt den benutzten Apparat dar.

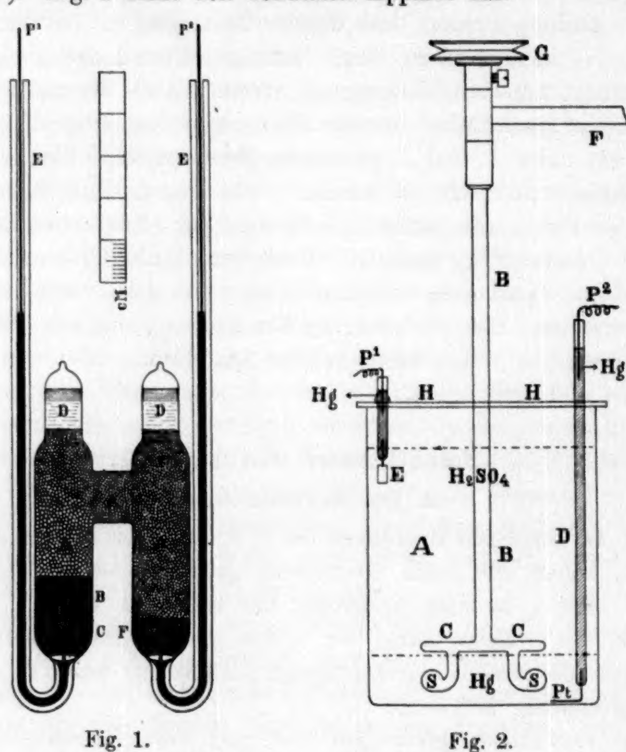


Fig. 1. Fig. 2.

In das Glas A (16 cm hoch, 12 cm Durchmesser) wird eine mehrere Zentimeter hohe Schicht doppelt destillierten Quecksilbers gegeben. Auf diese bringt man verdünnte Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4, 5 Vol. H_2O). Als Kathode E benutzten wir ein quadratisches, 3 cm langes Platinblech, während ein Platindraht D, der mittels eines Glasrohres von der Schwefelsäure isoliert ist, als Anode verwendet wird. Der ganze Apparat war mit schwarzem Papier bekleidet, um das entstehende Merkurosulfat gegen Licht zu schützen. Da das Quecksilbersalz sich bald auf das Quecksilber absetzen und den Strom unterbrechen würde, erhielten wir die Flüssigkeit während der Elektrolyse in starker Bewegung.

Der Glasrührer BCS, der mittels eines Heissluftmotors mit einer Geschwindigkeit von 150 Touren pro Minute gedreht wurde, besteht

[1]) Department of Commerce and Labor. Bulletin of the Bureau of Standards, Washington **3**, 623 (1907).

aus dem horizontalen Teile *CC*, der die Quecksilberoberfläche gerade berührt, und den beiden Schaufeln *SS*, die auch das Metall in Drehung versetzen. Der ganze Apparat wird mittels der Glasplatte *HH* abgeschlossen, die an mehrern Stellen durchlocht ist.

Die Elektrolyse wurde mit 2·5 Amp. ausgeführt. Nach einigen Stunden wurde der Strom unterbrochen, während der Rührapparat über Nacht in Betrieb gehalten wurde. Das ganz weisse Merkurosulfat wurde sodann samt der Schwefelsäure abgehebert und unter frischer Säure von derselben Konzentration im Dunkeln aufbewahrt.

Sollte das Sulfat zur Herstellung der Normalelemente benutzt werden, so wurde es auf einen Buchnerschen Trichter mit gehärtetem Filter an der Wasserstrahlluftpumpe scharf abgesaugt, sodann mit absolutem Alkohol ausgewaschen, bis keine Reaktion mit Kongorot nachweisbar war. Der Alkohol wurde dann von einer bei 25° gesättigten $ZnSO_4 . 7 H_2O$-Lösung verdrängt, falls es sich um die Herstellung von Clarkschen Elementen handelte, dagegen von einer solchen von Kadmiumsulfat, wenn es die Herstellung von Westonschen Elementen galt.

Nachdem die Gefässe in bekannter Weise mit den so vorbereiteten Präparaten beschickt waren, wurden die Schenkel über *D* vorsichtig im Gebläse ausgezogen und sodann zugeschmolzen. Diese Ketten sind also ganz in Glas isoliert. Vier Clark- und drei Westonsche Ketten wurden in dieser Weise hergestellt; die Konstanz der Elemente wurde durch Vergleich fortlaufend kontrolliert. Während der ganzen Dauer der Untersuchungen wurden diese Normalien in einem Ölthermostaten[1]), der genau auf 25·0° gehalten wurde, aufgehoben. Die Tabelle 1 enthält die Werte der E. K., die zu verschiedenen Zeiten gefunden wurden. Die E. K. unserer Westonschen Kette (*W*I) bei 25·0° ist dabei als Grundlage angenommen worden. Solange die Diskussionen über den absoluten Wert der E. K. der Weston- und Clarkschen Normalelemente, die mittels der hier benutzten Präparate hergestellt sind, ihren Abschluss nicht erreicht haben, nehmen wir als E. K. der Westonschen Kette in der vorliegenden Untersuchung den Wert 1·0184 Volt bei 25·0°, für die Clarksche Kette 1·4202 Volt.

Sollten diese Werte später eine Änderung erfahren, so lassen sich die weiter unten erhaltenen Ergebnisse bequem mittels der Tabelle 1 umrechnen.

---

[1]) Siehe Fig. 4 auf S. 16.

Tabelle 1.
Temperatur 25·0°.

Nummer der Kette	15. Nov. 1908	15. Dez. 1908	15. Jan. 1909	15. Febr. 1909
W I	1·01840	1·01840	1·01840	1·01840
W II	1·01840	1·01840	1·01842	1·01840
W III	1·01846	1·01842	1·01840	1·01840
Cl IV	1·42016	1·42026	1·42015	1·42005
Cl V	1·42018	1·42028	1·42025	1·42011
Cl VI	1·42016	1·42024	1·42013	1·42005
Cl VII	1·42016	1·42026	1·42019	1·42007

B. Die Widerstände.

15. Wir benutzten zwei Widerstandssätze (jeder zu 11111·11 Ω) von der Firma Hartmann & Braun in Frankfurt a. M., die mit einem von der Physik. Techn. Reichsanstalt zu Charlottenburg herrührenden Normalwiderstande verglichen waren.

C. Galvanometer.

16. Als Nullinstrument in der Schaltung nach Poggendorff-du Bois-Reymond kam ein Desprez-d'Arsonvalsches Spiegelgalvanometer zur Verwendung, das nach Julius[1]) erschütterungsfrei aufgehängt war. Die Ablesung fand stets mittels eines Fernrohres und geteilter Skala statt. Eine Potentialdifferenz von 0·02 Millivolt liess sich noch genau ablesen.

D. Der automatische Einschalter.

17. Als Arbeitselement benutzten wir einen grössern Akkumulator. Da dessen E. K. bekanntlich erst einige Zeit, nachdem der Strom geschlossen wird, praktisch konstant ist, so schalteten wir ihn stets wenigstens zwei Stunden vor den betreffenden Messungen ein. Da dies jeden Morgen frühzeitig geschehen musste, damit während der eigentlichen Messungen, die viele Stunden hintereinander in Anspruch nahmen, auf eine praktisch konstante E. K. gerechnet werden konnte, so konstruierten wir uns einen Apparat, der automatisch an voraus bestimmten Zeiten den Akkumulator einschaltete. Fig. 3 ist eine Abbildung des Apparates.

Vor einer kleinen Uhr, die auf einem Holzgestell steht, befindet sich ein kleines Stativ *F*, das von einer Achse durchsetzt wird, die ein Zahnrad *R* trägt. Auf der Achse sitzt der Metallhaken *H*, der über das Zifferblatt der Uhr drehbar ist. Das Zahnrad hat zwölf Zähne. Ein Hebel *A*, der von einem kleinen Stativ getragen wird, ist so plaziert, dass das linke Ende zwischen die Zähne des Zahnrades greifen kann.

[1]) Zeitschr. f. Instrumentenkunde **16**, 267 (1896); Wied. Ann. N. F. **56**, 151 (1895).

Das andere Ende trägt einen dicken Kupferdraht *B*, an welchen ein sehr dünner Draht *D* angelötet ist, der zur Polschraube *P* führt. Der Draht *B* lässt sich in eine bestimmte Lage bringen, so dass er dann in Kontakt ist mit dem Quecksilber, das sich in dem gläsernen Napfe *C* befindet. Dieser Napf ist in leitender Verbindung mit der Polschraube P_1. Diese steht in Kontakt mit dem einen Pol des Akkumulators,

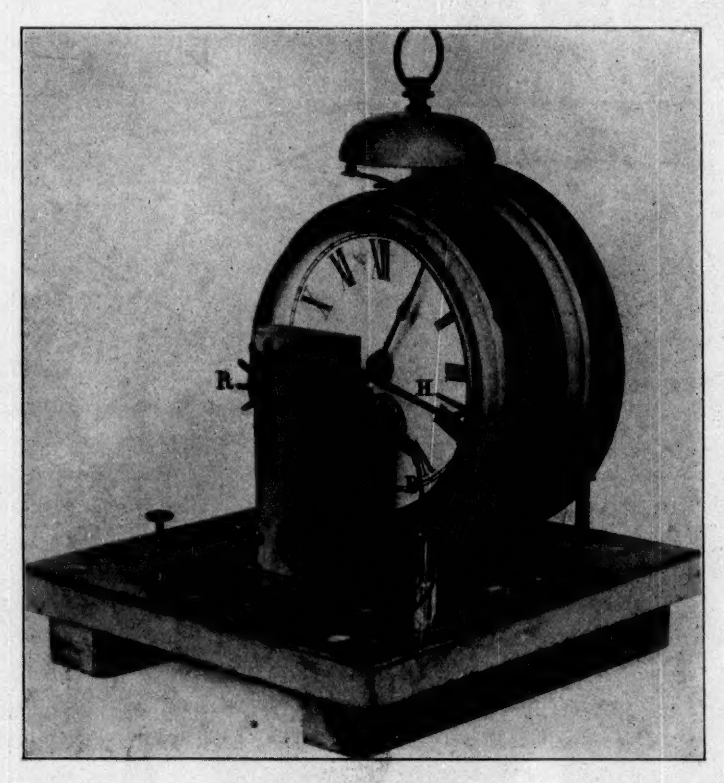


Fig. 3.

während *P* in Verbindung ist mit dem Widerstandssatze. Soll nun der Akkumulator z. B. um 7 Uhr eingeschaltet werden, so stellt man den Haken auf die betreffende Zahl des Zifferblattes ein und sorgt dafür, dass der Hebel *A* zwischen den Zähnen des Zahnrades *R* steht. Der Kupferdraht *B* ist dann aus dem Quecksilbernapf gehoben. Sobald es nun 7 Uhr ist, wird der Haken *H* von dem kleinen Zeiger vorwärts getrieben; infolgedessen setzt sich das Zahnrad in Bewegung. Der Hebel *A* wird nun losgelassen, und der Kupferdraht *B* fällt in das Quecksilber des Näpfchens *C*. In diesem Moment wird also der Strom geschlossen.

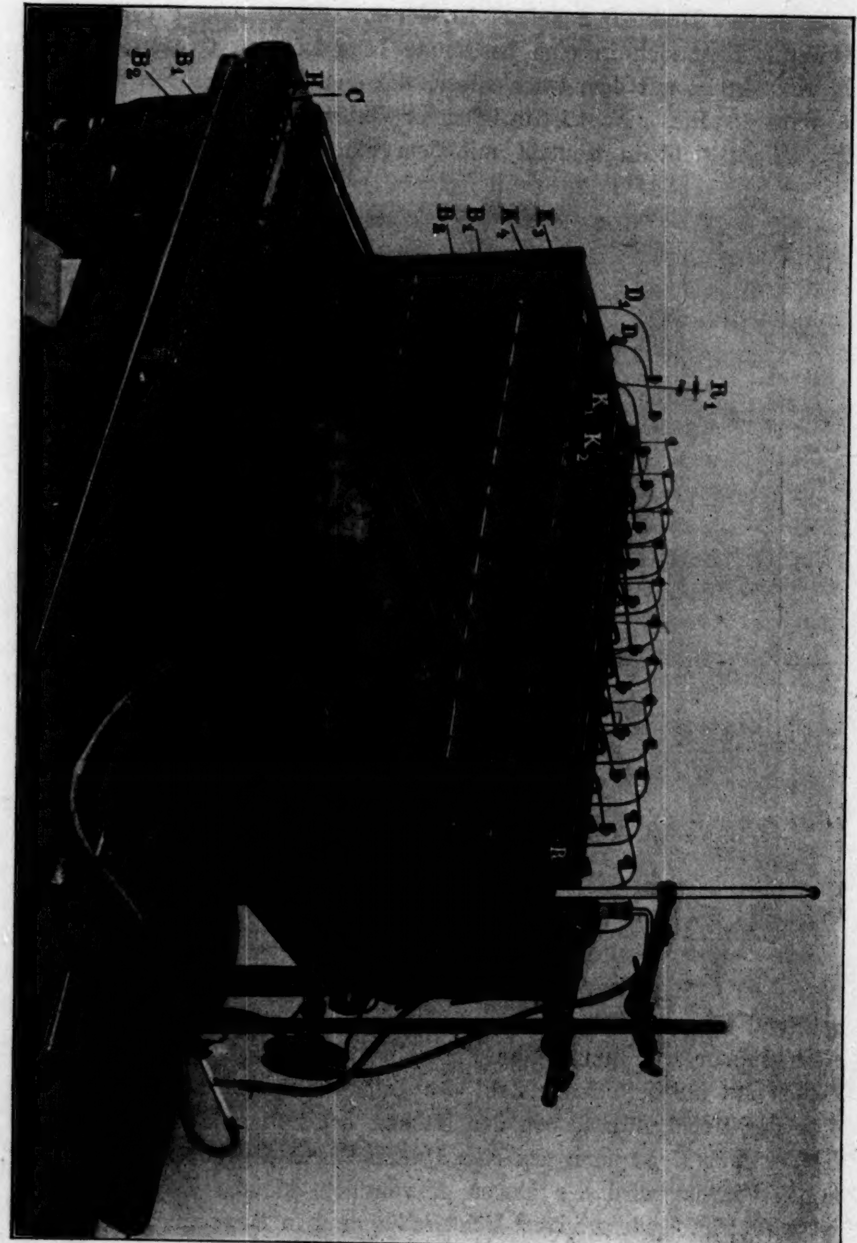


Fig. 4.

E. Thermometer.

18. Sämtliche Thermometer wurden verglichen mit einem in $^1/_{10}{}^0$ geteilten Normalthermometer, das von der Physik. Techn. Reichsanstalt in Charlottenburg beglaubigt war.

F. Thermostaten.

19. Als Thermostatenflüssigkeit benutzten wir Maschinenöl, das durch Verdünnung mit Steinöl genügend flüssig gemacht worden war.

Einer der Thermostaten wurde ausschliesslich zur Aufnahme der Normalelemente hergerichtet. Fig. 4 gibt eine Abbildung dieses Apparates, der sich vorzüglich bewährt hat, speziell dort, wo es sich um die Messung einer grössern Anzahl von galvanischen Ketten handelt. In dem länglichen, kupfernen Thermostaten A ist Platz für 24 Elemente, die alle mit ihrem positiven Pol an einer gemeinschaftlichen Metallschiene RR' verbunden sind. Diese Schiene trägt zwölf Ansätze, die in eine gleich grosse Anzahl gläserner Quecksilbernäpfchen $K_1, K_2 \ldots$ tauchen. In jedes derselben gehen nun zwei Kupferdrähte, die jeder für sich mit dem positiven Pol eines der Elemente verbunden ist. Die negativen Pole sind mittels Drähten mit den Quecksilbernäpfchen $K_3, K_4 \ldots$ in Verbindung, die in zwei Reihen von je zwölf zu beiden Seiten von A aufgestellt sind. Jedes Element hängt an einem kupfernen Haken, der an den Messingstangen $D_1, D_2 \ldots$ festgeschraubt ist, die in Form von Davids über den Rand von A ragen.

Die Näpfchen $K_3, K_4 \ldots$ stehen mittels stark isolierter Drähte $B_1, B_2 \ldots$ mit Quecksilbernäpfchen in Verbindung, die in zwei Reihen zu je zwölf zu beiden Seiten einer mit Quecksilber gefüllten Rinne HH aufgestellt sind. Mittels eines eisernen Hakens C lässt sich jeder dieser Näpfe mit dem Quecksilber der Rinne in Kontakt bringen.

An den einander gegenüberliegenden kurzen Seitenwänden des Thermostaten sind Stopfbüchsen angebracht, die von einer Achse durchsetzt werden. Diese Achsen tragen je eine dreiflügelige Dampfschiffschraube, die die Rührung besorgt. Mittels einer Transmission werden sie von einem Heissluftmotor in Drehung versetzt.

Wird nun die Metallschiene RR_1 als positiver Pol, die Rinne HH als negativer in eine galvanische Kombination eingeschaltet, so kann man mittels des eisernen Hakens C, abwechselnd jedes der 24 Elemente im Thermostaten in diese Kombination bringen. Mittels dieser einfachen Manipulation liess sich die E. K. der 24 Ketten in kürzester Zeit messen.

Die Thermostaten, in denen keine Normalelemente untergebracht waren, waren mit Wasser gefüllt und wurden, wie die Ölthermostaten mittels eines Toluolregulators auf konstanter Temperatur gehalten.

G. Der Druckapparat.

20. Der Apparat, der zum Komprimieren der untersuchten Ketten diente, setzt sich aus drei Teilen zusammen: der Druckpumpe, der Stahlkapillare und der Kompressionsbombe (K. B.). Das Ganze war

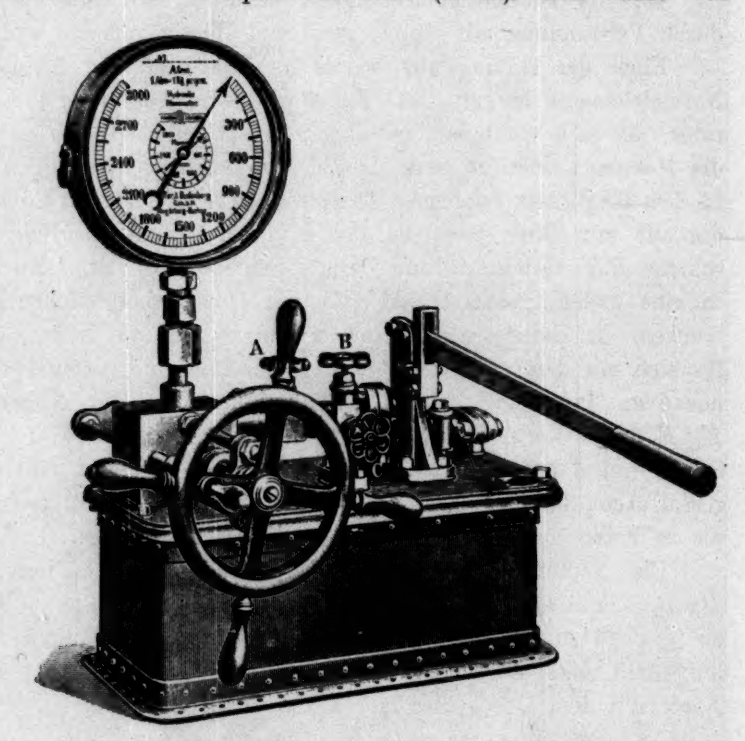


Fig. 5.

nach Zeichnung in vortrefflicher Ausführung von der Firma Schäffer und Budenberg in Magdeburg-Buckau geliefert worden. Fig. 5 stellt die Druckpumpe dar, die uns in den Stand setzte, Drucke bis 1800 Atm. zu erzeugen.

Das Öl, das sich in dem Reservoir befindet, auf welchem die Pumpe gebaut ist, wird mittels des langen Hebels bis auf etwa 250 Atm. gepresst; sodann lässt sich (nachdem der Hahn *C* geschlossen ist) der Druck durch Drehen des Rades *A* erhöhen, bzw. konstant halten.

Die von uns verwendeten Drucke waren in Maximo 1000 Atm.

Für diesen Druck war auch die sogleich zu beschreibende Bombe eingerichtet. Überlegt man, dass 1000 Atm. etwa dem Druck entspricht, mit dem der Mont-Blanc seinen Fuss drückt, so wird es zulässig sein, ohne grosse Extrapolation die später zu erhaltenden Resultate auch für geologische Betrachtungen zu verwenden.

Die Manometer des Apparates wurden im Amsterdamer physikalischen Universitätslaboratorium auf einer Druckwage von Schäffer und Budenberg kontrolliert.

Herrn Kollegen Ph. Kohnstamm sei dafür auch an dieser Stelle unser Dank gebracht.

Die Abweichungen vom Sollwert waren nur gering, so dass sie bei unsern hier beschriebenen Untersuchungen nicht in Rechnung gebracht zu werden brauchten.

Eine 2 m lange Stahlkapillare (äusserer Durchmesser 15 mm, Lumen 2·5 mm) brachte den Druck von der Pumpe zur K. B. Fig. 6 ist eine Abbildung dieses für die beschriebenen Untersuchungen speziell angefertigten, etwa 40 Kilo schweren Apparates.

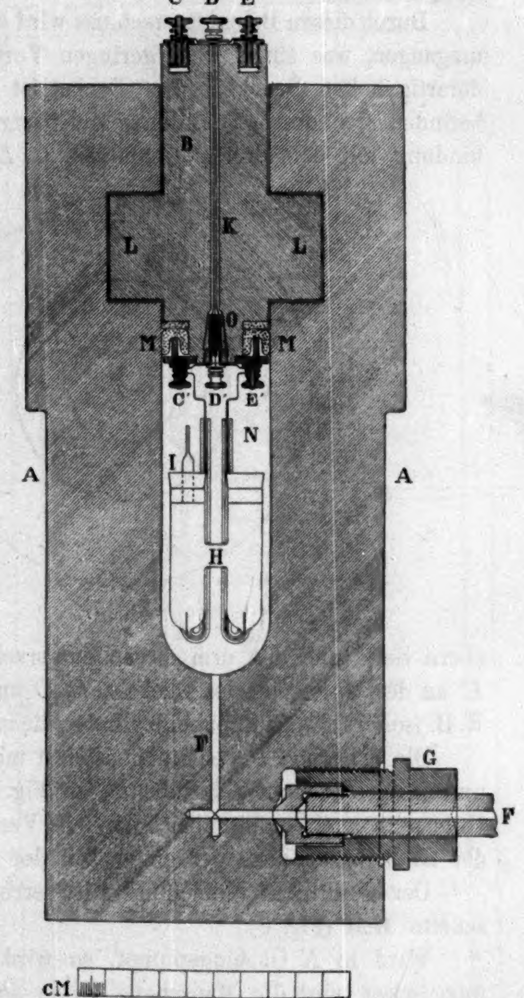


Fig. 6.

Der Stahlzylinder A ist 30 cm hoch, während der Durchmesser 14 cm beträgt. Die Kapillare F, die zur Druckpumpe führt, lässt sich bei G anschrauben.

Der 11 cm hohe Hohlraum N ist zylindrisch und hat einen Durchmesser von 4 cm.

Der Deckel besteht aus dem Stahlzylinder B, der zwei Flügel LL

hat. Soll die K. B. verschlossen werden, so werden diese Flügel nach vorn gedreht; man lässt den Deckel in die Öffnung der K. B. gleiten und dreht ihn sodann 90° um; die Flügel greifen dann gerade in die entsprechenden Ausschnitte *L* der Bombe.

Durch diesen Bajonettverschluss wird die Verwendung von Schrauben umgangen, was einen nicht geringen Vorteil bietet bei der Arbeit mit derartig hohen Drucken. Der Deckel ist durchbohrt; in dem Kanal *K* befinden sich drei gut isolierte Zuleitungsdrähte. Diese sind in Verbindung mit den drei Polschrauben *C*, *D* und *E* (vgl. Fig. 7) an der

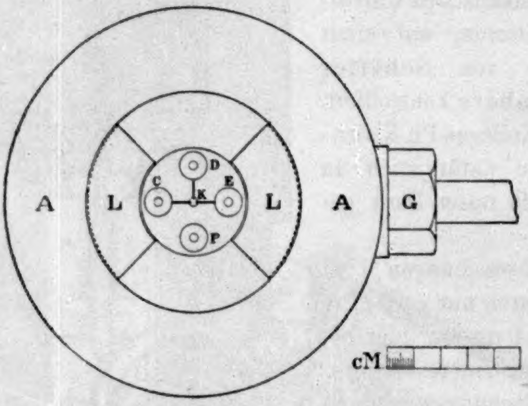


Fig. 7.

obern Seite und den drei diesen entsprechenden Schrauben *C'*, *D'* und *E'* an der Unterseite des Deckels. *C*, *D* und *E* sind von dem Metall der K. B. isoliert mittels Elfenbeinzylinder, die in das Metall eingeschraubt sind.

Die Schraube *P* steht nicht isoliert mit dem Deckel in Verbindung und entspricht einer Schraube *P'* (in Fig. 6 nicht sichtbar), die an der Unterseite auch unmittelbar mit *B* in Verbindung ist. Der Stahldeckel der K. B. bildet also hier einen Teil der Stromleitung.

Der eigentliche Verschluss wird erreicht mittels einer Ledermanschette *MM* (Fig. 6).

Wird in *N* Öl eingepumpt, so wird *MM* stark angedrückt. Infolgedessen wird die Manschette besser schliessen, je höher der Druck ist. Die Erfahrung hat uns denn auch gezeigt, dass der Verschluss, speziell bei hohen Drucken, ganz vorzüglich ist. Bei 250, bzw. 500 Atm. ist es nötig, durch Drehen des Rades *A* der Pumpe stets kleine Mengen Öl nachzuliefern, um den Druck konstant zu erhalten.

Der Elfenbeinkonus *O* verschliesst den Kanal *K*, auch dieser Verschluss arbeitet besser, je höher der Druck ist.

Der Konus ist dreifach durchbohrt; durch diese Öffnungen gehen die Leitungsdrähte, die isoliert ins Innere der K. B. führen. Die Ketten, deren E. K. unter Druck untersucht werden sollte, wurden an ihren Poldrähten an den Schrauben *C'* und *E'* aufgehängt und sodann in die K. B. gebracht. Mittels der Druckpumpe wurde dann Öl in den Hohlraum *N* gepresst; die Luft entweicht dann durch *K*. Ist alle Luft entwichen, so drückt das Öl den Konus *O* in den Kanal *K* hinein, so dass dieser sich schliesst. Wird die Pressung fortgesetzt, so schwillt die Manschette *MM* an, und der Verschluss wird stets besser.

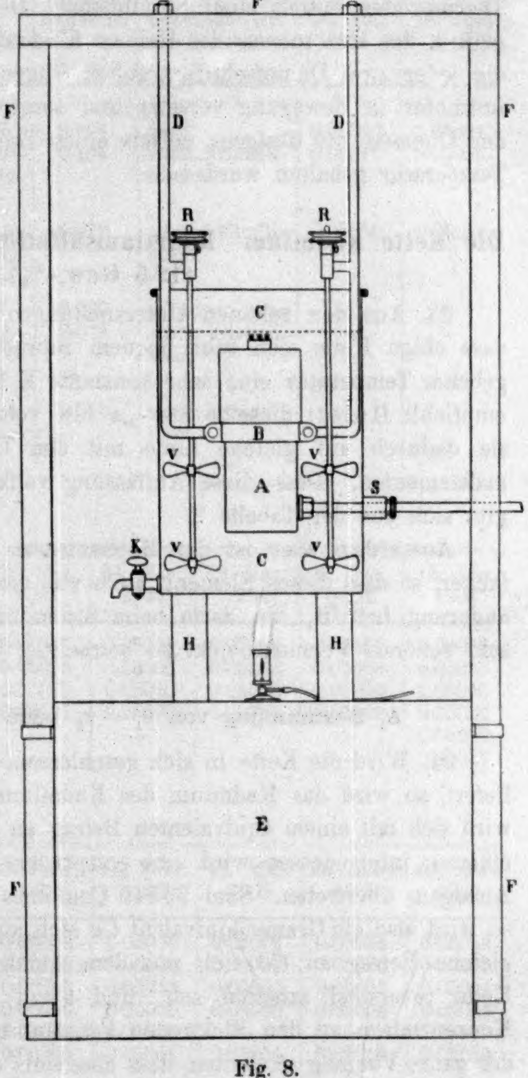


Fig. 8.

21. Das zu untersuchende Element lässt sich nun mittels der Schrauben *C* und *E* an der obern Seite der K. B. in die Poggendorff- du Bois Reymondsche Schaltung bringen, so dass seine E. K. zu jeder Zeit gemessen werden kann.

Die Polschrauben *D* und *P* (Fig. 7) und die diesen entsprechenden an der Unterseite des Deckels der Bombe setzen uns in den Stand, eine zweite Stromleitung in den Hohlraum *N* zu bringen, die ganz von der soeben beschriebenen isoliert ist. Auf die Verwendung dieser Stromleitung kommen wir später zurück.

22. Die K. B. wurde in einem speziell dafür angefertigten Thermo-

staten aufgehängt (Fig. 8). Die Bombe befindet sich in dem eisernen Ringe *B*, der an zwei Stangen an einem Holzgestell *EFFF* aufgehängt ist. Die Stahlkapillare, die zur Druckpumpe führt, durchsetzt die Wand des Thermostaten mittels einer Stopfbüchse. Der Thermostat wurde mit Öl gefüllt, das sich mittels des Hahnes *K* abzapfen liess. Zwei Rührer *R*, die jeder zwei Dampfschiffschrauben trugen, wurden von einem Heissluftmotor in Bewegung versetzt und sorgten für tüchtige Rührung in der Ölmasse, die übrigens mittels eines Toluolregulators auf konstanter Temperatur gehalten wurde.

Die Kette Kadmium—Kadmiumsulfatlösung—Kadmiumamalgam (12·5 Gew.-%).

23. Aus den schönen Untersuchungen von Hulett[1]) ergibt sich, dass obige Kette sich sehr bequem reproduzieren lässt und bei gegebener Temperatur eine sehr konstante E. K. aufweist[2]). Infolgedessen empfiehlt Hulett dieselbe als: „a low voltage Standardcel" und stellt sie dadurch auf gleiche Linie mit den Clark- und Weston-Normalelementen. Dass diese Auffassung vollkommen berechtigt ist, ergibt sich aus der Tabelle 2.

Ausserdem aber ist der Mechanismus dieser Kette ein sehr einfacher, so dass dieses Element, auch was die Berechnung der Volumenänderung betrifft, die darin beim Stromdurchgang stattfindet, als ein sehr schönes Versuchsobjekt zu betrachten ist.

A. Bestimmung von $v_1 - v_2$ beim Stromdurchgang.

24. Wird die Kette in sich geschlossen, so dass das Element Strom liefert, so wird das Kadmium des Kadmiumpols in Lösung gehen. Es wird sich mit einem äquivalenten Betrag an SO_4-Ionen des $CdSO_4$ vereinigen; infolgedessen wird eine entsprechende Menge Kadmium in das Amalgam übertreten. Sind 96540 Coulombs durch die Kette geflossen, so wird also ein Grammäquivalent *Cd* sich aufgelöst haben, während der gleiche Betrag an *Cd* sich mit dem Amalgam vereinigt hat. Da die Kette reversibel arbeiten soll, und somit beim Stromdurchgang die Konzentration an den Elektroden konstant bleiben muss, so lässt sich der ganze Vorgang so deuten, dass einerseits ein Grammäquivalent *Cd* in Lösung geht, anderseits der nämliche Betrag gebildet wird, der dann in einer unbegrenzt grossen Menge des Amalgams in Lösung tritt.

---

[1]) Vgl. Note 2 auf S. 11.

[2]) Auf die Herstellung der Kette kommen wir später ausführlich zurück. S. 39.

Tabelle 2.

Temperatur 25·0°. E. K. in Volt[1]).

Nummer der Kette	Datum der Herstellung	Elektrolyt	Gramm Kadmium auf der Spirale	Beschaffenheit des Kadmiums	16. Mai 1904	18. Juni 1904
	1904					
1	13. Mai	$CdSO_4$ 1 N.	0·104	grau	0·05390	0·05061
2	13. Mai	Gesättigte Lösung mit Bodenkörper	0·104	schön kristallinisch	0·05074	0·05055
3	13. Mai	Gesättigte Lösung mit Bodenkörper	0·072	schön kristallinisch	0·05050	0·05053
4	17. Nov.	$CdSO_4$ 2 N.	0·020	schwamm., grau	—	—
5	15. Dez.	Gesättigte Lösung mit Bodenkörper	0·018	schön kristallinisch	—	—
6	15. Dez.	Gesättigte Lösung mit Bodenkörper	0·018	schön kristallinisch	—	—

Nummer der Kette	27. Juli 1904	4. Aug. 1904	21. Nov. 1904	24. Nov. 1904	29. Nov. 1904	2. Dez. 1904	15. Dez. 1904
1	0·05073	0·05060	0·05055	0·05055	0·05053	0·05053	0·05053
2	0·05056	0·05055	0·05055	0·05056	0·05053	0·05053	0·05056
3	0·05056	0·05057	0·05050	0·05050	0·05050	0·05050	0·05052
4	—	—	0·05101	0·05070	0·05056	0·05056	0·05056
5	—	—	—	—	—	—	0·05057
6	—	—	—	—	—	—	0·05057

Nummer der Kette	10. Jan. 1905	24. Jan. 1905	9. Febr. 1905	14. Febr. 1905	17. März 1905	25. März 1905	29. März 1905
1	0·05056	0·05055	0·05054	0·05054	0·05053	0·05054	0·05055
2	0·05067	0·05057	0·05056	0·05056	0·05055	0·05054	0·05055
3	0·05055	0·05052	0·05050	0·05050	0·05055	0·05053	0·05054
4	0·05055	0·05056	0·05056	0·05056	0·05055	0·05054	0·05055
5	0·05055	0·05056	0·05056	0·05056	—	—	—
6	0·05055	0·05055	0·05055	0·05051	0·05054	0·05054	0·05054

[1]) Die Werte der E. K. in dieser Tabelle fussen auf der E. K. des Clarkschen Elements $E_{15 \cdot 0^{\circ}} = 1·4340$ Volt, während bei unsern Messungen dafür 1·4328 Volt angenommen wird (vgl. S. 13).

Da nun $v_1 - v_2$ die Volumenänderung darstellt, die eintritt, falls 96540 Coulombs durch die Kette geflossen sind, so haben wir hier die Volumenänderung zu ermitteln, die eintritt, wenn einer unbegrenzt grossen Menge des Kadmiumamalgams 12·5 Gew.-% ein Grammäquivalent Kadmium zugesetzt wird.

25. Zwei experimentell völlig verschiedene Methoden führen uns hier zum Ziele. Die erste sei hier an Fig. 9 erläutert[1]). Denkt man sich zunächst z. B. eine wässerige Lösung irgend eines Salzes, in der $1-x$ Moleküle Lösungsmittel neben x-Molekülen Salz vorhanden sind, so können wir die Molekularvolumina der Lösungen, die entstehen, wenn x von 0—1 zunimmt, als Funktion von x graphisch darstellen.

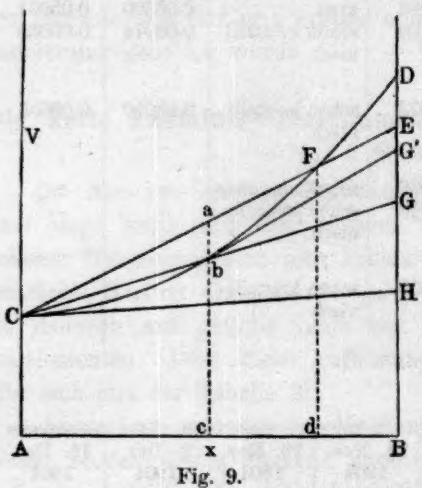


Fig. 9.

Die Ordinaten in unserer Figur stellen Molekularvolumina dar, die Abszissen die zugehörigen Werte von x. AC ist dann das Molekularvolumen des Wassers, BD das des geschmolzenen Salzes. Die Tangente im Punkte b (der der Konzentration $x = Ac$ entspricht) an die Kurve CD gelegt, schneidet die Ordinatenachse im Punkte G'. $G'E$ ist nun die differentielle Volumenänderung, die eine unbegrenzt grosse Menge der Lösung, deren Zusammensetzung dem Punkte b entspricht, erfährt, falls wir derselben eine molekulare Menge des Salzes zusetzen.

Wenden wir nun diese Konstruktion auf unsern Fall an, so ist jetzt AC das Atomvolumen des Quecksilbers, BE das des Kadmiums.

Denken wir uns nun, dass der Punkt b der Zusammensetzung eines Amalgams (12·5 Gew.-% = 20·2 Atom.-%) entspricht, so ist, wie eine kleine Umrechnung[2]) ergibt $x = 0{\cdot}2026$.

Legen wir jetzt die Tangente an die Kurve CD in b, so schneidet sie die Ordinatenachse in G'. $G'E$ ist dann die gesamte differentielle Volumenänderung. Nun lassen sich nach Bijls Untersuchungen[3]) die Gleichgewichte im System Quecksilber—Kadmium mittels des in Fig. 10

---

[1]) Vgl. H. W. Bakhuis Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre. Zweites Heft, S. 401. Braunschweig 1904.

[2]) $Cd = 112{\cdot}4$; $Hg = 200{\cdot}0$.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **41**, 641 (1902).

gegebenen Schemas darstellen. Das 20·2 Atom %ige Kadmiumamalgam, das uns hier interessiert, liegt bei 25·0° im heterogenen Gebiete, das in Fig. 11 in vergrösserten Massstabe gezeichnet ist.

Das spezifische Volumen der Amalgame, deren Zusammensetzung zwischen 5·9 und 15·4 Gew.-% *Cd* liegt, und die nach Figg. 10 und 11

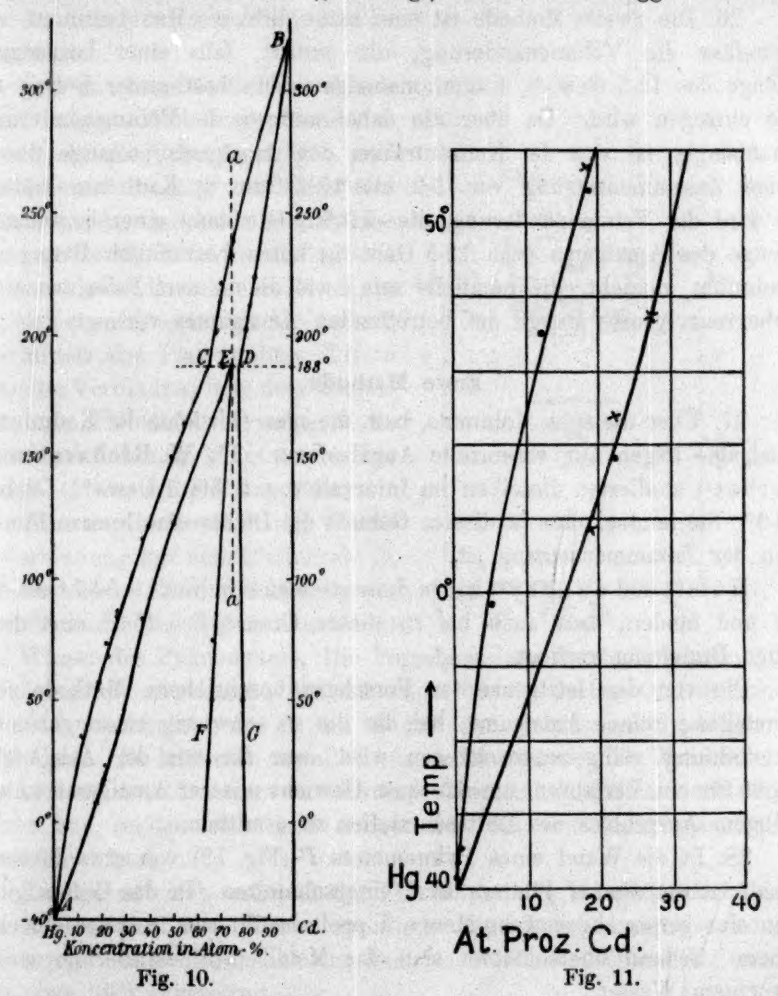


Fig. 10. Fig. 11.

bei 25·0° ein Zweiphasensystem bilden, ändert sich somit linear mit ihrer Zusammensetzung. Hieraus ergibt sich, dass die Kurve, die das spezifische Volumen dieser Amalgame als Funktion ihrer Zusammensetzung angibt, eine gerade Linie ist. Die Tangente fällt somit mit der Kurve selbst zusammen.

Es handelt sich also nun darum, bei 25·0° die spez. Volumina, bzw. die spez. Gewichte einiger Amalgame zu bestimmen, deren Zusammensetzung zwischen 5·9 und 15·4 Gew.-% Kadmium liegt. Hierdurch ist dann die Kurve, bzw. die Tangente bestimmt, und ist es ein Leichtes den Wert $G'E$ zu finden.

26. Die zweite Methode ist eine mehr direkte. Man bestimmt unmittelbar die Volumenänderung, die eintritt, falls einer begrenzten Menge des 12·5 Gew.-% Kadmiumamalgams ein bestimmter Betrag an *Cd* entzogen wird. Da aber die dabei auftretende Volumenänderung unabhängig ist von der Konzentration des Amalgams, solange dieses seine Zusammensetzung von 5·9 bis 15·4 Gew.-% Kadmium ändert, so wird die Volumenänderung, die eintritt, falls man einer begrenzten Menge des Amalgams (von 12·5 Gew.-%) einen bestimmten Betrag an Kadmium entzieht, die nämliche sein, wie die in dem Falle, wo eine unbegrenzt grosse Menge des betreffenden Amalgames vorliegt.

Erste Methode.

27. Über die spez. Volumina, bzw. die spez. Gewichte der Kadmiumamalgame liegen nur vereinzelte Angaben vor. Th. W. Richards und Forbes[1]) studierten dieselben im Intervall von 0 bis 3 Gew.-% *Cd* bei 20·0°. Sie fanden, dass in diesem Gebiete die Dichte eine lineare Funktion der Zusammensetzung ist.

Hulett und de Lury[2]) haben dieses Gebiet erweitert bis 5·57 Gew.-% *Cd* und fanden, dass auch bis zu dieser Grenze bei 25·0° eine derartige Beziehung vorliegt.

Die von den letztgenannten Forschern beschriebene Methode zur Herstellung reiner Amalgame, bei der die so schwierig zu umgehende Oxydbildung völlig ausgeschlossen wird, war für uns der Ausgangspunkt für ein Verfahren, um das spez. Gewicht unserer Amalgame unter völligem Ausschluss des Luftsauerstoffes zu ermitteln.

28. In die Wand eines Pyknometers *P* (Fig. 12) von etwa 20 ccm Inhalt ist ein dünner Platindraht *C* eingeschmolzen. In das Gefäss gibt man eine genau abgewogene Menge doppelt destillierten, reinsten Quecksilbers. Sodann überschichtet man das Metall mit destilliertem, ausgekochtem Wasser.

Das verwendete Kadmium („Kadmium-Kahlbaum") war ein sehr schönes Präparat, in dem sich keinerlei Verunreinigungen nachweisen liessen. Das Metall, das in Barrenform vorlag, wurde in der hiesigen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **58**, 693 (1907).
[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1805 (1908).

Reichsmünze zu dünnem Blech (0·25 mm) ausgewalzt. Wir möchten Herrn General-Kontrolleur Dr. C. Hoitsema dafür auch an dieser Stelle unsern besten Dank abstatten. Sodann wurde das Blech mit Schmirgelpapier blank gerieben, mit Wasser, Alkohol und Äther abgewaschen und mit der Schere in sehr kleine Stücke zerschnitten.

Das zu einem bestimmten Amalgam benötigte Metall wurde nun so genau als möglich abgewogen und mittels einer Pinzette mit Elfenbeinspitzen auf das Quecksilber im Pyknometer gebracht. Letzteres stellten wir in eine kleine Porzellanschale *B*, in der sich etwas Quecksilber *NN* befand, das mittels des Platindrahtes *EE* in leitender Verbindung mit dem kupfernen Ring *FF* stand, in welchem die Porzellanschale aufgehängt wurde. Die Stange *G* war an *FF* angelötet.

Eine zweite Kupferstange *H* war in Verbindung mit dem Platindraht *D*, der an seinem Ende spiralförmig gewickelt war. Die Spirale tauchte in das Wasser des Pyknometers. Die Porzellanschale wurde in eine mit Öl gefüllte Schale *A* gebracht, die auf einem Ostwaldschen Öfchen stand.

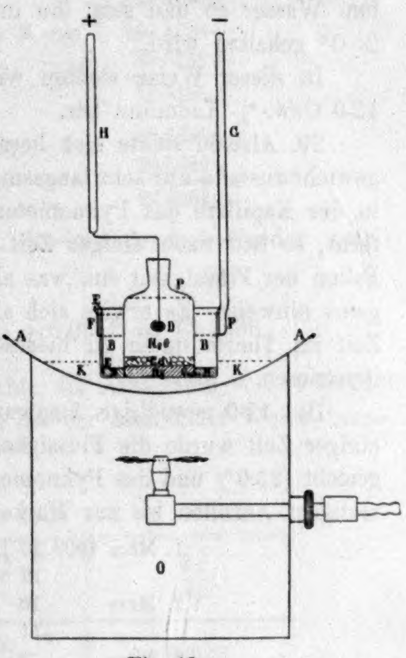


Fig. 12.

Man verbindet nun *H* und *G* mit der elektrischen Lichtleitung (220 Volt). Es tritt eine ziemlich starke Elektrolyse des Wassers ein. Der sich an dem Amalgam entwickelnde Wasserstoff schliesst jede Oxydation aus, so dass sich nach einiger Zeit ein vollständig glänzendes Amalgam bildet.

Infolge der sich während der Elektrolyse des Wassers entwickelnden Wärme gerät das Wasser ins Sieden und beschleunigt die Amalgamierung. War dies nicht der Fall, so wurde das Ölbad ein wenig (bis etwa 90°) angewärmt.

Das ganz flüssige Amalgam wird noch während einiger Zeit im Apparat belassen, sodann unterbricht man den Strom. Das Pyknometer wird geschlossen und an der Wasserstrahlluftpumpe ausgepumpt. Das Wasser gerät wieder ins Sieden, und der noch vorhandene Wasserstoff wird alsbald ausgetrieben.

Man wäscht nun das Pyknometer sorgfältig mit Salpetersäure ab, um eventuell anhängende Quecksilbertropfen (die der Schale B entstammen) zu entfernen. Dann füllt man den Apparat mit ausgekochtem Wasser an und setzt ihn in einen Thermostaten, der sorgfältig auf 25·0° gehalten wird.

In dieser Weise stellten wir uns Amalgame von 10·0, 11·0 und 12·0 Gew.-% Kadmium her.

29. Alsbald stellte sich heraus, dass die Amalgame ihren Gleichgewichtszustand nur sehr langsam erreichen[1]). Wird nämlich das Wasser in der Kapillare des Pyknometers bis zu einer bestimmten Marke entfernt, so tritt nach einiger Zeit (bei konstanter Temperatur 25·0°) ein Fallen der Flüssigkeit ein, was also auf ein Zusammenziehen des Amalgams hinweist. Es erwies sich also als notwendig, die Amalgame lange Zeit im Thermostaten zu belassen. Ein Beispiel möge den Vorgang illustrieren.

Das 11·0 gew.-%ige Amalgam wurde am 1. März hergestellt. Nach einiger Zeit wurde die Flüssigkeit im Pyknometer auf die Marke eingestellt (25·0°) und das Pyknometer gewogen. Das Gewicht nach jedesmaligem Anfüllen bis zur Marke war nun:

1. März 1909	10 Uhr	morgens	107·7748 g
	12 „	abends	107·7786 g
2. März	10 „	morgens	107·7806 g
	11 „	abends	107·7828 g
3. März	9 „	abends	107·7834 g
4. März	10 „	morgens	107·7836 g

Nachdem das Pyknometer samt dem Amalgam und dem Wasser gewogen war, wurde das Amalgam entfernt, ohne den Apparat zu erwärmen. Sodann wurde derselbe mittels verdünnter Salpetersäure gereinigt und mit ausgekochtem, destilliertem Wasser gefüllt, behufs Bestimmung des Volumens.

Dieses Verfahren hat den Vorteil, dass man unabhängig ist von der Ausdehnung und Nachwirkung des Glases des Pyknometers, die eventuell bei der Darstellung des Amalgams im Pyknometer eintreten könnten. Die Berechnung des spez. Gewichtes sei hier beispielsweise für das 10·0 Gew.-% Amalgam ausgeführt.

10·0 Gew.-% Kadmiumamalgam.

Gew. Pykn. + Quecksilber	76·6158 g
Gew. Pykn.	20·3892 g
Gew. Quecksilber	56·2266 g

[1]) Vgl. auch Willows, Phil. Magazine Nov. 1899, S. 433. Zitat nach Separatabdruck.

Gew. Kadmium + Uhrglas	11·5208 g
Gew. Uhrglas	5·7234 g
Gew. Kadmium	6·2474 g
Somit Gew. des Amalgams	62·4740 g
Gew. Pykn. + Amalgam + Wasser	100·4128 g
Gew. Pykn. + Amalgam	82·8632 g
Gew. des Wassers	17·5496 g
Gew. Pykn. + Wasser	42·6836 g
Gew. Pykn.	20·3882 g
Gew. des Wassers	22·2954 g

Hieraus berechnet sich das spez. Gewicht des betreffenden Amalgams zu:

$$\frac{62{\cdot}4740}{4{\cdot}7458}(0{\cdot}997\,071 - 0{\cdot}0012) + 0{\cdot}0012 = 13{\cdot}1108.$$

Tabelle 3 enthält die spez. Gewichte der Amalgame von 10·0, 11·0 und 12·0 Gew.-% Kadmium, die alle in der nämlichen Weise hergestellt waren.

Tabelle 3.

Temperatur 25·0°.

Gew.-% *Cd* im Amalgam (*p*)	Spez. Gew. *S* $\frac{25{\cdot}0^\circ}{4{\cdot}0^\circ}$	$\frac{dS}{dp}$
10·0	13·1108	
		0·0189
11·0	13·0919	
		0·0189
12·0	13·0730	

Die Tabelle ergibt ohne weiteres, dass in dem heterogenen Gebiet das spez. Gewicht der betreffenden Amalgame eine lineare Funktion ihrer Zusammensetzung ist.

Diese Kurve wird nun durch folgende Gleichung dargestellt:

$$S_{25\cdot0^\circ} = 13{\cdot}2998 - 0{\cdot}0189\,p. \tag{1}$$

Hierin ist $S_{25\cdot0^\circ}$ das spez. Gewicht bei 25·0° und p die Anzahl Gew.-% Kadmium. Diese Gleichung gilt also für alle Amalgame des heterogenen Gebietes (d. h. nach Bijls Untersuchung zwischen 5·9 und 15·4 Gew.-%).

30. Eine sehr erwünschte Kontrolle auf die Genauigkeit unserer Messungen liefert uns nun die obenerwähnte Untersuchung von Hulett und de Lury. Sie geben für die spez. Gewichte der Amalgame, deren Zusammensetzung zwischen 0 und 5·57 Gew.-% liegt, die Gleichung:

$$S_{25\cdot0^\circ} = 13{\cdot}5340 - 0{\cdot}0606\,p. \tag{2}$$

Der Schnittpunkt der Kurven (1) und (2) ist nun $p = \mathbf{5{\cdot}61}$, während

Hulett und de Lury dafür auf direktem Wege **5·573** fanden. Die Übereinstimmung lässt nichts zu wünschen übrig.

31. Rechnet man die in der Tabelle 3 gegebenen Werte auf Molekularvolumina und Atom-% um, so entsteht Tabelle 4.

Tabelle 4.
Temperatur 25·0°.

Atom-% Kadmium (x)	Molekularvolumen (M)	$\frac{dM}{dx}$
16·49	14·153	
18·01	14·071	0·054
19·52	13·991	0·053

Die Kurve, die bei 25·0° das Molekularvolumen der Kadmiumamalgame des heterogenen Gebietes als Funktion ihrer Zusammensetzung darstellt, ist nun gegeben durch folgende Gleichung:

$$M_{25\cdot0^0} = 15\cdot0335 - 5\cdot346\,x.$$

Der Schnittpunkt dieser Kurve mit der Ordinatenachse liefert uns nun den Punkt G' (Fig. 9). Setzen wir zu diesem Zweck in unsere Gleichung $x = 1$, so finden wir:

$$G'B = 9\cdot6875.$$

Die Ordinate BE in Fig. 9 entspricht dem Atomvolumen des Kadmiums. Nehmen wir für das spez. Gewicht den Wert 8·643 bei 25·0° [1]), so ist:

$$BE = \frac{112\cdot4}{8\cdot643} = 13\cdot005.$$

$G'E$ wird also $13\cdot005 - 9\cdot6875 = 3\cdot3175$.

Diese Zahl stellt also die Volumenabnahme in Kubikzentimetern dar, die eine unbegrenzt grosse Menge des 12·5 Gew.-% Kadmiumamalgams erfährt, falls darin bei 25·0° 1 g-Atom *Cd* aufgelöst wird. Für 1 g-Äquivalent wird diese Volumenabnahme somit betragen:

1·658 ccm.

Zweite Methode.

Untersuchung im Dilatometerelement.

32. Bei dieser mehr direkten Methode benutzten wir einen Apparat, den wir mit dem Namen Dilatometerelement (D. E.) bezeichnen wollen.

Die Einrichtung desselben ergibt sich aus Fig. 13.

Die beiden Kapillaren L sind mit Bleiglas an die Schenkel A des Elementes angeschmolzen und dann mit Quecksilber angefüllt. Aus L

[1]) Siehe über diesen Wert unsere demnächst erscheinende dritte Abhandlung.

treten kurze Platindrähte, welche eingeschmolzen sind, in *AA* und sind dort spiralförmig aufgerollt.

In *A* (links) befindet sich das 12·5 gew.-%ige *Cd*-Amalgam *K*, das warm eingegossen wird. Auf dieses Amalgam wurde eine Schicht von fein gepulvertem $CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$ gegeben. Der zweite Schenkel *A* (rechts) wurde bis zu einer Höhe von etwa 1·5 cm mit auf elektrolytischem Wege dargestellten Kadmiumkristallen *G* angefüllt. Zur Herstellung derselben elektrolysierten wir eine ammoniakalische Kadmiumsulfatlösung zwischen Platinelektroden[1]). Das kristallinische Kadmium wurde in sehr verdünnte Schwefelsäure gebracht und sodann mit destilliertem Wasser so lange gewaschen, bis Kongorot keine Reaktion mehr gab. Schliesslich wurde es mit einer bei 25° gesättigten Kadmiumsulfatlösung gewaschen und bis zum Gebrauch in einer solchen aufbewahrt. Auch die Kadmiumkristalle im Dilatometerelement wurden mit einer Schicht fein gepulvertem $CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$ bedeckt.

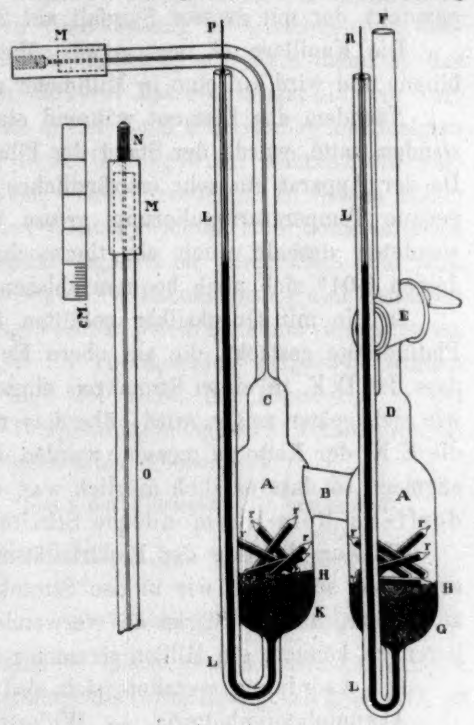


Fig. 13.

Sodann wurde bei *D* das Rohr *F* vorsichtig angeschmolzen und in gleicher Weise die gebogene Glaskapillare bei *C*. Man öffnet nunmehr den Hahn *E* und giesst eine bei 25° gesättigte Lösung von $CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$ in das Element, und zwar so viel, dass die Lösung im Element etwas höher steht, als das Verbindungsrohr *B*. Nun schliesst man den Hahn *E* und taucht das ganze Element in ein mit Wasser von etwa 60° gefülltes Becherglas. Das Ende der Kapillare verbindet man mit einer Geryk schen Ölluftpumpe. Die Flüssigkeit gerät ins Sieden, und der sich entwickelnde Wasserdampf treibt alle Luft aus dem Apparat. Nach etwa 10 Minuten öffnet man den Hahn *E*, nachdem man sich überzeugt hat, dass in *F* keine Luft mehr vorhanden ist. Sodann wird das ganze

[1]) Th. W. Richards und Lewis, Zeitschr. f. physik. Chemie **28**, 1 (1899).

Element mit gesättigter Lösung weiter angefüllt und die Verbindung mit der Luftpumpe unterbrochen.

Mittels des kupfernen, kapillar durchbohrten Verbindungsstückes *M* wird nun eine zweite Glaskapillare an die erste geschraubt. Das Rohr *NO* ist etwa 75 cm lang und hat ein Lumen von 0·6 mm; auf demselben ist an beliebiger Stelle eine Marke eingeätzt, die als Nullpunkt fungiert. Der ganze Apparat wird nun in einen Thermostaten untergetaucht, der mit grosser Sorgfalt auf 25·00° gehalten wird.

Die Kapillare *O* ragt gerade über den Rand des Thermostaten hinaus und wird auf eine in Millimeter geteilte Palmholzskala festgelegt.

Nachdem das Element während einiger Tage im Thermostaten gestanden hatte, wurde der Stand der Flüssigkeit in der Kapillare notiert. Da der Apparat ein sehr empfindliches Thermometer bildet, wurde auf genaue Temperaturregulierung grosse Sorgfalt verwendet. Wir verwendeten deshalb auch ein thermochemisches Thermometer, mittels dessen 0·01° sich noch bequem ablesen liess.

In die mit Quecksilber gefüllten Kapillaren *L* wurden nunmehr Platindrähte gesteckt, die am obern Ende eine Polschraube trugen, so dass das D. E. in einen Stromkreis eingeschaltet werden konnte. Da es, wie sich später zeigen wird, überdies nötig war, zu beliebigen Zeiten die E. K. der Kette zu messen, wurden die Polschrauben an eine Wippe angelegt, so dass es auch möglich war, unser Element in die Poggendorff-du Bois-Reymondsche Schaltung zu bringen.

33. Zur Messung der Elektrizitätsmenge, die wir durch das D. E. schickten, schalteten wir in den Stromkreis zwei Silbercoulometer und ausserdem, um die Stärke des verwendeten Stromes jederzeit kontrollieren zu können, ein Milliampèremeter sowie einen Widerstandssatz.

Die Anordnung gestaltete sich also folgendermassen:

Akkumulatorenbatterie — Widerstandssatz — Milliampèremeter, Coulometer I, Wippe — Dilatometerelement — Coulometer II — Akkumulatorenbatterie. Sämtliche Zuleitungen waren aufs sorgfältigste isoliert und als Luftleitungen aufgestellt.

In dieser Weise ist es somit möglich, eine bekannte Anzahl Coulombs durch das D. E. zu schicken und durch Umschalten der Wippe zu jeder Zeit die E. K. des D. E. zu messen.

34. Es handelt sich nun darum, die Volumenänderung zu ermitteln, falls dem Amalgam 1 g-Äquivalent *Cd* zugeführt wird. In unsern, sogleich zu beschreibenden Versuchen entzogen wir dem Amalgam Kadmium. Die beobachtete Volumenänderung ist nun selbstverständlich gleich der gesuchten mit entgegengesetztem Vorzeichen.

Mittels des Milliampèremeters und des Widerstandes wurde die Stromstärke möglichst konstant gehalten, so dass in gleichen Zeitintervallen eine gleiche Anzahl Coulombs durch das D. E. floss. Demzufolge müssten dann in gleichen Zeiten die Volumenänderungen dieselben sein. Falls aber die Konzentration des Amalgams während des Versuches sich wirklich änderte (unterhalb 5·9 Gew.-$^0/_0$ fällt, vgl. S. 25), so müsste dieses sofort zu sehen sein. Die gleiche Erscheinung würde eintreten bei einer eventuell stattfindenden Verschiebung im Gleichgewicht fest-flüssig des Amalgams während der Elektrolyse. Wird nämlich das Kadmium der flüssigen Phase in stärkerm Masse entzogen als dem Verhältnisse entspricht, in welchem sie neben den Mischkristallen im Amalgam zugegen ist, so wird sich auch dieses Gleichgewicht während des Versuches oder nach Ablauf desselben wieder herstellen. In beiden Fällen wird diese Wiedererreichung des Gleichgewichtes sich demonstrieren, falls sie von einer Volumenänderung begleitet ist. Umgekehrt aber wird man aus der Proportionalität zwischen Volumenänderung und Zeitdauer schliessen dürfen, dass das Gleichgewicht in jedem Momente vorhanden ist.

35. Nachdem nun das D. E. im Thermostaten aufgestellt worden war, wurde während einiger Tage der Stand der Flüssigkeit in der Kapillare kontrolliert. Dass das Temperaturgleichgewicht schliesslich erreicht war, ergibt sich aus nachstehenden Ablesungen:

16. Sept. 1908	Stand der Flüssigkeit	Temperatur
3 Uhr 30 Min. nachm.	0	25·00°
5 „ 30 „ „	— 0·1 mm	25·00°
17. Sept. 1908		
10 Uhr 30 Min. vorm.	+ 0·2 mm	25·00°

Nunmehr wurde der Versuch in Gang gesetzt. Die Coulometer wurden gewogen und mit neutraler Silbernitratlösung (25 g $AgNO_3$ in 100 g Wasser) beschickt.

Wir benutzten mattierte Platinschalen, wie dieselben bei der quantitativen elektrochemischen Analyse zur Verwendung gelangen. Sie bildeten die Kathoden; als Anoden benutzten wir Scheiben aus reinstem Münzsilber (Durchmesser etwa 6·5 cm, Höhe 4 mm). Dieselben wurden umwickelt mit Filtrierpapier (Schleicher und Schüll), das mit Fluorwasserstoffsäure ausgewaschen war. Jede Platte hing an einem schweren Platindraht. Die Coulometerschalen wurden nach dem Füllen mit einer Glasplatte abgedeckt, die durch ein eingebohrtes Loch den Platindraht durchliess. Während des Versuches wurden die Glasplatten mit schwarzem Papier bedeckt zur Vermeidung etwaiger Reduktion der Lösung unter dem Einflusse des Lichtes und des Papieres.

10 Uhr 41 Min. wurde ein Strom von 15 Milliamp. durch das D. E. geleitet; 10 Uhr 48 Min. wurde er auf 20 Milliamp. erhöht und während der ganzen Versuchsdauer konstant gehalten. Alsbald trat eine Zunahme des Volumens ein. Die nachstehende Tabelle enthält die Ablesungen mit den zugehörigen Zeiten und Temperaturen. Die Werte der zweiten Kolumne sind vom Nullpunkt der Skala ab gerechnet.

Tabelle 5.

Zeit	Stand der Flüssigkeit[1])	Temperatur
17. Sept. 1908		
11 Uhr 30 Min.	7·5	25·00°
12 „ 30 „	17·2	25·00
1 „ 30 „	14·4	25·00
2 „ 30 „	38·3	25·01
3 „ 30 „	48·4	25·01
7 „ 00 „	82·4	25·01
8 „ 00 „	78·4	25·00
9 „ 00 „	76·5	25·00

Dass der Versuch nicht regelmässig vor sich geht, ergibt sich schon aus der Tatsache, dass Proportionalität zwischen den Volumenänderungen und den zugehörigen Zeiten nicht vorliegt.

Aus den Beobachtungen nach 7 Uhr ersehen wir, dass die Flüssigkeit zurückgeht, statt vorwärts. Diese Kontraktion weist auf irgend welche Störung im D. E. Der Strom wurde also unterbrochen und das D. E. während der Nacht sich selbst überlassen.

Am nächsten Tage fanden wir:

18. Sept. 1908 63·4 25·00°

Es hatte somit auch ohne Stromdurchgang eine bedeutende Kontraktion stattgefunden. Eine Erklärung der am 17. September beobachteten Störung, die erst nach 8 Stunden eintrat, suchten wir in erster Linie in einer Konzentrationsänderung der Kadmiumsulfatlösung. Diese wird ja bei der Elektrolyse zersetzt; falls nun die Auflösungsgeschwindigkeit des festen Salzes nicht gleichen Schritt hält mit der Konzentrationsabnahme infolge der Elektrolyse, wird die Lösung stellenweise nicht gesättigt bleiben.

Einen Anhaltspunkt für die Richtigkeit dieser Auffassung liefert uns die E. K. des D. E. vor, nach und während des Versuches.

---

[1]) Über den Einfluss der Temperatur auf den Stand der Flüssigkeit vergleiche man S. 38.

17. Sept. 1908

10 Uhr 00 Min. vorm. (vor Durchgang des Stromes)	0·05038 Volt
1 „ 45 „	0·05093 „
4 „ 00 „	0·05106 „
10 „ 35 „	0·00479 „
18. Sept. 1908	
9 Uhr 10 Min. vorm.	0·03644 „

Während der Nacht haben sich die Konzentrationsunterschiede infolge eingetretener Diffusion wieder teilweise ausgeglichen.

36. Es liegt auf der Hand, dass nach diesen Erfahrungen in erster Linie für tüchtige Rührung im D. E. auch während des Versuches zu sorgen war.

Zu diesem Zwecke brachten wir in den Apparat eine elektromagnetische Rührvorrichtung.

In jeden der beiden Schenkel legten wir fünf, in Glas eingeschmolzene Eisenstäbchen (*rr*) auf die Kristallschicht *HH*. Sodann wurde das Element wieder in der beschriebenen Weise gefüllt und in dem Thermostaten aufgehängt.

Ein in Paraffin eingeschmolzener Elektromagnet, der sich mittels eines Exzenters in vertikal auf und ab gehende Bewegung versetzen liess, wurde hinter das D. E. gestellt, so dass die Pole des Magneten sich vor den Schenkeln des D. E. auf und ab bewegten. Der Exzenter wurde von einem Heissluftmotor in Drehung versetzt, während der Elektromagnet von einem Akkumulator gespeist wurde. Die Geschwindigkeit des Motors wurde so reguliert, dass die Rührer *rr* 140 mal pro Minute auf und ab gingen.

Ein kupfernes Schlangenrohr, das von Wasser aus der Leitung durchströmt wurde, kompensierte die von dem Elektromagneten im Thermostaten entwickelte Wärme.

37. Ehe wir zu den definitiven Versuchen schritten, wurde auch jetzt wieder gewartet, bis der Stand der Flüssigkeit in der Kapillare konstant war.

Die elektromagnetische Rührung wurde vom Anfang an eingeschaltet. Unsere Tabelle 6 gibt die betreffenden Beobachtungen wieder.

Tabelle 6.

Zeit	Stand der Flüssigkeit	Temperatur	Zeit	Stand der Flüssigkeit	Temperatur
6. Okt. 1908			9 Uhr 55 Min. vorm.	0·2	25·00°
9 Uhr 45 Min. vorm.	15·7	25·00°	10 „ 40 „	3·2	25·02
1 „ 45 „ nachm.	16·4	24·98	1 „ 30 „ nachm.	3·2	25·03
2 „ 40 „	15·2	24·98	8 „ 35 „	1·2	25·04
5 „ 5 „	13·2	24·98	10 „ 5 „	1·0	25·04
11 „ 30 „	9·7	25·00	8. Okt. 1908		
7. Okt. 1908			7 Uhr 0 Min. vorm.	0	25·06

Das Gleichgewicht war jetzt eingetreten. Die Coulometer wurden nunmehr gewogen, mit der Silberlösung beschickt, und sodann wurde der Stromkreis geschlossen. Die Stromstärke wurde während des Versuchs auf etwa 20 Milliamp. gehalten.

Tabelle 7 enthält die Beobachtungen.

Tabelle 7.

Zeit	Stand der Flüssigkeit	Temperatur
7 Uhr 12 Min. vorm.	0	25·06°
8 „ 15 „	8·2	25·06
9 „ 15 „	14·2	25·07
10 „ 15 „	16·1	25·01
11 „ 15 „	22·0	25·02
12 „ 15 „ nachm.	27·3	25·01
2 „ 15 „	37·8	25·00
6 „ 15 „	73·2	25·01
9 „ 15 „	84·7	25·03
12 „ 12 nachts	97·4	25·04

Nachdem der Strom 17 Stunden den Apparat durchflossen hatte, wurde er ausgeschaltet. Sodann wurden die Coulometer gewogen.

Die Silberlösung gossen wir zunächst in Porzellanschalen aus, um konstatieren zu können, dass sich keine Silberteilchen abgelöst hatten; dann spülten wir die Schalen vorsichtig mit heissem, destilliertem Wasser aus, bis die Silberreaktion verschwunden war. Auch dieses Waschwasser wurde in Porzellanschalen aufgefangen zur nähern Kontrolle. Die Coulometer wurden nun mit Alkohol und Äther getrocknet und während 40 Minuten im Trockenschrank auf 160° erhitzt. Nachdem sie sich im Exsikkator abgekühlt hatten, wurden sie gewogen.

Gewicht Coulometer I + *Ag*	36·6886 g
Gewicht Coulometer I	35·3914 g
Gewicht *Ag*	1·2972 g
Gewicht Coulometer II + *Ag*	36·2470 g
Gewicht Coulometer II	34·9496 g
Gewicht *Ag*	1·2974 g

Die Übereinstimmung ist sehr befriedigend. Um uns nun ferner zu überzeugen, dass der beobachtete Stand der Flüssigkeit in der Kapillare tatsächlich dem Gleichgewichtszustand unter den obwaltenden Verhältnissen entsprach, wurde noch während 36 Stunden weitergerührt.

Am 10. Okt. 9 Uhr fanden wir 95·6 (Temperatur 25·04°), so dass während dieser langen Zeitdauer nur eine geringe Verschiebung eingetreten war.

Während des Versuches wurde die E. K. des D. E. mehrmals ge-

messen. Dass dieselbe praktisch konstant blieb, zeigen die nachstehenden Beobachtungen:

7. Okt. 1908 vor dem Versuch	0·05019 Volt
8. Okt. 1908 11 Uhr vorm.	0·05028 „
8. Okt. 1908 12 Uhr nachts	0·05072 „

Die elektromagnetische Rührung hatte also alle Schwierigkeiten beseitigt.

38. Ein zweiter Versuch wurde mit demselben Apparat ausgeführt, und zwar in ganz derselben Weise, wie beim ersten Versuch beschrieben wurde.

Das D. E. wurde am 12. Okt. 1908 neu beschickt und sofort in den Thermostaten gebracht. Der Rührapparat wurde am 13. Okt. morgens in Gang gesetzt. Auch jetzt warteten wir, bis der Meniskus in Ruhe war. Das Gleichgewicht trat jetzt ziemlich schnell ein, da sich die Nachwirkung des Glases nicht mehr zeigte. Tabelle 8 enthält die Versuchsdaten.

Tabelle 8.

Zeit	Stand der Flüssigkeit	Temperatur
13. Okt. 1908		
10 Uhr 10 Min. vorm.	0·4	25·04°
2 „ 0 „ nachm.	0·8	25·06
5 „ 0 „	0·0	25·04
10 „ 00 „	1·2	25·06
11 „ 30 „	1·1	25·06
14. Okt. 1908		
7 Uhr 0 Min. vorm.	0·0	25·06

Nachdem die Coulometer gefüllt und gewogen waren, wurde der Stromkreis geschlossen und die Stromstärke auf etwa 20 Milliamp. gehalten.

Tabelle 9 enthält die gefundenen Werte:

Tabelle 9.

Zeit	Stand der Flüssigkeit	Temperatur	Zeit	Stand der Flüssigkeit	Temperatur
7 Uhr 7 Min. vorm.	0	25·06°	4 Uhr 30 Min.	58·4	25·06°
8 „ 15 „	8·9	25·06	6 „ 30 „	66·4	25·00
9 „ 15 „	17·0	25·06	8 „ 30 „	78·4	25·02
10 „ 30 „	25·0	25·06	10 „ 30 „	92·9	25·06
12 „ 30 „ nachm.	37·4	25·07	12 „ 02 „ nachts	102·4	25·05
2 „ 30 „	48·4	25·07			

Der Strom wurde nun unterbrochen, und die Coulometer wurden in der oben beschriebenen Weise weiter behandelt.

Gewicht Coulometer I + *Ag*	36·7378 g
Gewicht Coulometer I	35·3912 g
Gewicht *Ag*	1·3466 g
Gewicht Coulometer II + *Ag*	36·2950 g
Gewicht Coulometer II	34·9500 g
Gewicht *Ag*	1·3450 g
Das Mittel ist:	1·3458 g Silber.

Die Bestimmungen der E. K. des D. E. ergaben folgendes:

13. Okt. 5 Uhr nachm.	0·05023 Volt
14. Okt. 10 „	0·05125 „
14. Okt. 2 „ nachm.	0·05090 „
14. Okt. 12 „ nachts	0·05056 „

Um nun ferner zu kontrollieren, ob das Gleichgewicht sich am Ende des Versuches im Apparate eingestellt hatte, wurde wieder der Rührstrom im Gang gehalten, und konstatierten wir, dass keine Verschiebung der Flüssigkeit in der Kapillare mehr stattfand.

39. In einem speziellen Versuch wurde nun festgestellt, dass eine Temperaturerhöhung des Thermostaten von 0·02° eine Verschiebung der Flüssigkeit in der Kapillare von 1·32 mm bedingte.

Die Verschiebung des Meniskus bei 25·0° im ersten Versuch (vgl. Tabelle 7), war also:

$$97{\cdot}4 + 1{\cdot}32 = 98{\cdot}72 \text{ mm};$$

im zweiten (vgl. Tabelle 9):

$$102{\cdot}4 + 0{\cdot}66 = 103{\cdot}06 \text{ mm}.$$

Diese Verschiebungen sollen den Elektrizitätsmengen, die durch das D. E. geflossen sind, proportional sein, somit auch den in beiden Versuchen abgeschiedenen Quantitäten Silber.

Berechnet man die Menge des letztern im zweiten Versuch aus den obigen Daten, so findet man:

$$\frac{103{\cdot}06}{98{\cdot}72} \times 1{\cdot}2973 = 1{\cdot}3543 \text{ g},$$

während 1·3458 g gefunden wurde.

Da der zweite Versuch einen regelmässigern Verlauf hatte als der erste, so wollen wir mit der direkt bestimmten Zahl 1·3458 weiterrechnen.

40. Es handelt sich nun darum, das Volumen zu bestimmen, das einer Verschiebung von 103·06 mm in der Kapillare entspricht.

Um dieses zu ermitteln wurde die Kapillare bei *M* losgeschraubt und getrocknet, nachdem sie mit Alkohol und Äther ausgespült war. Sodann wurde sie auf die Skala in ihre frühere Lage gebracht, so dass der Nullpunkt wieder an derselben Stelle der Skala lag. Wir schnitten

nun den betreffenden Teil (von etwa 103·06 mm) aus der Kapillare und bestimmten das Volumen dieses Teiles durch Auswägen mit reinstem Quecksilber. Dieses Verfahren hat den Vorteil, dass man dadurch unabhängig wird von eventuellen Fehlern in der Teilung der Skala sowie von Abweichungen in der Zylindergestalt des Rohres.

Die erste Bestimmung wurde bei 20·4° ausgeführt. Die Länge der Säule war 101·2 mm, das Gewicht des Quecksilbers 0·2744 g.

Ein zweite Bestimmung bei derselben Temperatur gab für 65·1 mm 0·1766 g. Berechnet man aus dieser letzten das Gewicht der Säule von 101·2 mm, so findet man: $\frac{101{\cdot}2}{65{\cdot}1} \times 0{\cdot}1766 = 0{\cdot}2745$ g, so dass sich a posteriori ergibt, dass das Rohr in diesem Teil tatsächlich zylindrisch ist. Aus den Werten für das spez. Gew. des Quecksilbers[1]):

	13·5462	20·0°/4·0°
und:	13·5217	30·0°/4·0°
findet man:	13·5452	20·4°/4·0°.

Das Volumen der Kapillare, das einer Länge von 103·06 cm bei 20·4° entspricht, ist demnach:

$$\frac{103{\cdot}06}{101{\cdot}2} \times \frac{0{\cdot}2744}{13{\cdot}5452} = 0{\cdot}0206 \text{ ccm.}$$

Das Entziehen von 1 Grammäquivalent Kadmium entspricht somit einer Volumenänderung von:

$$\frac{107{\cdot}93}{1{\cdot}3458}\, 0{\cdot}0206 = \mathbf{1{\cdot}654} \text{ ccm.}$$

Die beschriebenen Versuche mit dem D. E. ergeben also, dass das Einführen von 1 Grammäquivalent Kadmium in ein 12·5 Gew.-% Kadmiumamalgam bei 25·0° eine Volumenabnahme zur Folge hat von **1·654** ccm. Unsere erste Methode (S. 29) lieferte dafür den Wert **1·658** ccm. Die Übereinstimmung lässt nichts zu wünschen übrig.

B. Bestimmung von $\frac{dE}{d\pi}$.

41. Um den Einfluss des Druckes auf die E. K. unserer Kette auf direktem Wege zu studieren, wurde sie folgendermassen zusammengesetzt: In ein am untern Ende geschlossenes Röhrchen B (siehe Fig. 14, in der der Apparat in natürlicher Grösse gezeichnet ist) 5 cm lang und 0·9 cm Lumen, ist im Boden ein Platindraht eingeschmolzen. 2 cm über diesen be-

[1]) Landolt und Börnstein, Physik.-chem. Tabellen. 2. Aufl. S. 41. Berlin 1905.

findet sich eine horizontal aufgewickelte Platinspirale, deren Ende durch die Seitenwand des Röhrchens geht und mittels Emailglases eingeschmolzen ist.

Sechs solcher Röhrchen wurden in dieser Weise hergestellt und mit Königswasser ausgekocht, um die Platinspiralen zu ätzen. Sodann wurden diese längs der Seitenwand der Röhrchen in die Höhe gebogen; man brachte dann durch einen kleinen Trichter Stückchen eines 12·5 gew.-%igen Kadmiumamalgams in die Röhrchen und stellte sie in kochendes Wasser. Das Amalgam schmilzt und umhüllt den Platindraht am Boden des Rohres. Nach dem langsamen Abkühlen ist das Amalgam *A* eine feste Masse geworden.

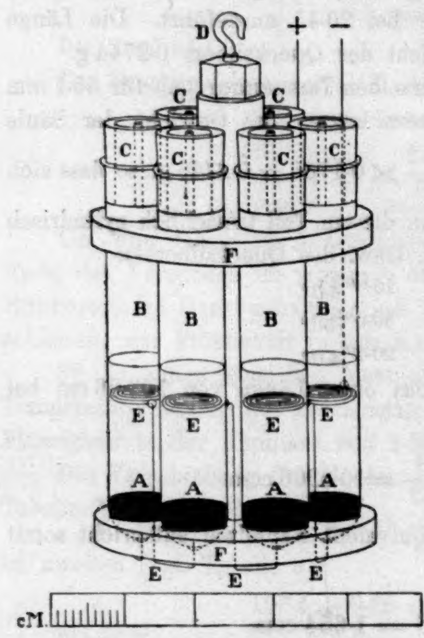


Fig. 14.

Man biegt nun die Platinspiralen wieder in ihre ursprüngliche horizontale Lage zurück und beschickt die Röhrchen mit einer Kadmiumsulfatlösung von beliebiger Konzentration. Wir verwendeten meistens eine solche, die doppelt molekularnormal war.

Die Pfropfen *C* sind kurze Glaskapillaren, die in ein Stück Gummischlauch gesteckt sind.

Die in dieser Weise hergerichteten Röhrchen wurden nun hintereinander geschaltet, und zwar so, dass die Platinspirale des einen in Verbindung war mit dem Amalgam des folgenden. Ein Strom von 1 Milliamp. wurde während 18 Stunden durchgeleitet, so dass sich auf den Platinspiralen eine Kadmiumschicht bildete, die abhängig von der Stromdichte entweder kristallinisch oder auch schwammig war.

Dass die E. K. der so entstehenden Kette ganz unabhängig ist von der Beschaffenheit dieser Schicht, ergibt sich genügend aus Tabelle 2 (S. 23). Nach Verlauf dieser Zeit wurden die Ketten voneinander gelöst und jede für sich im Ölthermostaten, der auf 25·0° gehalten wurde, näher auf ihre E. K. untersucht.

Ganz in Übereinstimmung mit den betreffenden Angaben von Hulett fanden auch wir, dass die E. K. erst nach mehrern Tagen völlig konstant wird. Tabelle 10 enthält die diesbezüglichen Messungen.

Es ergibt sich, dass nach acht Tagen Konstanz eintritt; die hier gefundene E. K. ist in bester Übereinstimmung mit Huletts Werten. (Vgl. Tabelle 2 auf S. 23).

Tabelle 10.

Temperatur 25·0°. E. K. in Volt.

Nummer der Kette	12. Nov.	13. Nov.	14. Nov.	15. Nov.	16. Nov.	17. Nov.	19. Nov.	20. Nov.
1	0·05156	0·05105	0·05084	0·05078	0·05070	0·05065	0·05052	0·05052
2	0·05143	0·05099	0·05082	0·05076	0·05068	0·05067	0·05054	0·05056
3	0·05154	0·05103	0·05084	0·05076	0·05070	0·05067	0·05056	0·05058
4	0·05151	0·05099	0·05082	0·05076	0·05070	0·05067	0·05056	0·05056
5	0·05162	0·05113	0·05090	0·05084	0·05074	0·05070	0·05058	0·05058
6[1])	0·05078	0·05088	0·05071	0·05067	0·05060	0·05063	0·05052	0·05052

42. Diese sechs Ketten, deren jede für sich die richtige E. K. aufwies, wurden nun zu einer Batterie kombiniert. Sie wurden zu diesem Zwecke in ein kleines Gestell aus Hartgummi (siehe Fig. 14) gesetzt. Dieses besteht aus zwei horizontalen Scheiben *FF*, die jede sechs kreisrunde Löcher haben. Die Scheiben sind untereinander mittels einer kleinen zylindrischen Stange verbunden, die gleichfalls aus Hartgummi angefertigt ist. Am obern Ende trägt sie einen kupfernen Haken *D*. Nachdem die Ketten in das Gestell eingesetzt waren, wurden sie auf Spannung geschaltet; die Verbindungen wurden mittels sehr dünner Kupferdrähte hergestellt, die an die Platindrähte gelötet waren. In die Scheibe *F* waren sechs feine Löcher gebohrt, durch die die Drähte sich ziehen liessen; in dieser Weise wurde einem Kurzschlusse vorgebeugt. Zwei stärkere Kupferdrähte gingen von den Polen der Batterie durch die obere Platte *F* und dienten als Pole der ganzen Batterie. Man hängt diese nun mit dem Haken *D* an einen Seidenfaden, der sich an der Unterseite des Deckels der Kompressionsbombe (Fig. 6) befindet. Die Poldrähte der Batterie brachte man in Verbindung mit den Schrauben *C'* und *E'* und liess dann das Ganze in die K. B. hinab, die schon seit längerer Zeit im Thermostaten auf 25·0° gehalten wurde.

Durch vorsichtiges Pumpen wird nun der Hohlraum *N* mit Öl gefüllt, ohne dieses indes zu komprimieren. Dann wurde so viel Öl in den Thermostaten gegeben, bis die K. B. ganz untertauchte. Die Schraube *C* wird mittels eines isolierten Drahtes mit der Schiene *RR'* (Fig. 4) in Verbindung gebracht, während die Schraube *E*, die mit dem negativen Pol der Batterie in Verbindung ist, in einer der Quecksilbernäpfchen seitlich von der Rinne *HH* (Fig. 4) getaucht wird. Durch

[1]) Diese Kette war später hergestellt worden als die übrigen.

Einschalten des eisernen Hakens C liess sich nun auch die in die K. B. eingesetzte Batterie in sehr bequemer Weise in die Poggendorff-du Bois-Reymondsche Schaltung bringen.

43. Nachdem die Batterie während einiger Stunden in der K. B. gewesen war, wurde ihre E. K. mehrmals bestimmt.

So wurde gefunden:

20. Nov. 1908	5 Uhr	30 Min.	nachm.	0·30495 Volt
	11 „	30 „	abends	0·30319 „
21. Nov. 1908	9 „	10 „	vorm.	0·30307 „

Dividieren wir diesen letzten Wert durch sechs, so finden wir für die E. K. der einzelnen Elemente 0·05051 Volt, einen Wert, der in vorzüglicher Übereinstimmung ist mit dem von Hulett bestimmten. (Vgl. Tabelle 2, S. 23). 12 Uhr 45 wurde die E. K. der Batterie noch zum letzten Male bei Atmosphärendruck bestimmt. Wir fanden dafür: **0·30315** Volt.

Mit der Druckpumpe wurde nunmehr das Öl in der K. B. auf 250 Atm. komprimiert und sodann der Hahn C der Pumpe (Fig. 5) verschlossen. Das Konstanthalten des Druckes erfolgte durch Drehen des Rades A. Schon sofort liess sich am Messapparat ersehen, dass die E. K. zugenommen hatte. Sie wurde jetzt nach je fünf Minuten aufs neue gemessen. Dies war schon deswegen notwendig, da infolge der Kompression die Temperatur im Innern der K. B. ansteigt, und der Temperaturkoeffizient unserer Batterie (nach Huletts Messungen) $6 \times -0.000244 \frac{\text{Volt}}{\text{Grad}}$ beträgt.

Im Zusammenhang hiermit war ein vorangehendes Studium der Temperatur im Innern der K. B. nicht erforderlich, da wir jedenfalls das Gleichgewicht abzuwarten hatten. Dieses Studium ist denn auch erst später unternommen worden, wie sich in unserer Abhandlung über den Einfluss des Druckes auf die Löslichkeit ergeben wird.

Nachstehende Tabelle gibt einen Eindruck von dem Verlauf der E. K. der Batterie bis zum Erreichen des Gleichgewichtes.

Tabelle 11.

250 Atm. Temperatur 25·0°.

Zeit	E. K. in Volt	Zeit	E. K. in Volt
12 Uhr 55 Min. nachm.	0·30461	1 Uhr 30 Min. nachm.	0·30593
1 „ 0 „	0·30518	1 „ 35 „	0·30593
1 „ 5 „	0·30537	1 „ 40 „	0·30597
1 „ 10 „	0·30554	1 „ 45 „	0·30599
1 „ 15 „	0·30565	1 „ 50 „	0·30599
1 „ 20 „	0·30580	1 „ 55 „	0·30599
1 „ 25 „	0·30584	2 „ 0 „	0·30599

Nachdem die E. K. während 20 Minuten konstant geblieben war, wurde dieser Wert: **0·30599** Volt als zum Druck 250 Atm. gehörig notiert.

Aus dieser Bestimmung ergibt sich schon sogleich die Notwendigkeit, lange Zeit zu warten, bis man den definitiven Wert der E. K. festsetzt.

Die Batterie wurde nun auf 500 Atm. komprimiert. (2 Uhr. 5 Min.) Tabelle 12 enthält die bei diesem Drucke beobachteten Werte der E. K.

Tabelle 12.

500 Atm. Temperatur 25·0°.

Zeit	E. K. in Volt	Zeit	E. K. in Volt
2 Uhr 20 Min. nachm.	0·30799	2 Uhr 55 Min. nachm.	0·30887
2 „ 30 „	0·30853	3 „ 0 „	0·30886
2 „ 40 „	0·30864	3 „ 5 „	0·30886
2 „ 45 „	0·30877	3 „ 10 „	0·30887
2 „ 50 „	0·30885	3 „ 15 „	0·30886

so dass wir als Endwert **0·30886** Volt annehmen.

3 Uhr 17 Min. wurde der Druck auf 750 Atm. erhöht. Die zugehörigen Messungen findet man in Tabelle 13.

Tabelle 13.

750 Atm. Temperatur 25·0°.

Zeit	E. K. in Volt	Zeit	E. K. in Volt
3 Uhr 30 Min. nachm.	0·31081	4 Uhr 5 Min. nachm.	0·31171
3 „ 40 „	0·31131	4 „ 10 „	0·31175
3 „ 50 „	0·31156	4 „ 15 „	0·31175
3 „ 55 „	0·31166	4 „ 20 „	0·31175
4 „ 0 „	0·31167	4 „ 25 „	0·31175

Die E. K. unter 750 Atm.-Druck ist somit **0·31175** Volt.

Nunmehr brachten wir 4 Uhr 30 Min. den Druck auf 1000 Atm.

Tabelle 14.

1000 Atm. Temperatur 25·0°.

Zeit	E. K. in Volt	Zeit	E. K. in Volt
4 Uhr 40 Min. nachm.	0·31356	5 Uhr 25 Min. nachm.	0·31465
4 „ 50 „	0·31408	5 „ 30 „	0·31467
5 „ 00 „	0·31440	5 „ 35 „	0·31469
5 „ 10 „	0·31454	5 „ 40 „	0·31469
5 „ 15 „	0·31458	5 „ 45 „	0·31469
5 „ 20 „	0·31457	5 „ 50 „	0·31469

Wir notieren somit für 1000 Atm. den Wert: **0·31469** Volt.

Der Druck wurde nun durch Zurückschrauben des Rades *A* (Fig. 5) abgelassen. Die Batterie liessen wir in der K. B. und bestimmten dann ihre E. K. wieder unter Atmosphärendruck:

21. Nov. 1908	6 Uhr 00 Min. nachm.	0·30798 Volt
	8 „ 00 „ „	0·30319 „
	12 „ 30 „ nachts	0·30314 „
22. Nov. 1908		0·30311 „
24. Nov. 1908		0·30319 „

Hieraus ersehen wir, dass die Batterie sich bald wieder erholt und ihren normalen Wert bei Atmosphärendruck annimmt. Dies ist insofern auch speziell wichtig, da wir im allgemeinen daraus ersehen, dass die E. K. unseres Systems unabhängig ist von dem Wege, auf dem es das Gleichgewicht erreicht.

Fassen wir die in den Tabellen 11—14 gefundenen Zahlenwerte zusammen, so entsteht Tabelle 15.

Tabelle 15.

Temperatur 25·0°.

Druck in Atm.	E. K. der Batterie in Volt	$\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_0$ $\frac{\text{Volt}}{\text{Atm.}}$	$\frac{dE}{d\pi}$ $\frac{\text{Volt}}{\text{Atm.}}$
1	0·30315		
		0·00000190	0·00000190
250	0·30599		
		0·00000190	0·00000191
500	0·30886		
		0·00000191	0·00000192
750	0·31175		
		0·00000192	0·00000196
1000	0·31469		

Bei der Berechnung von $\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_0$ ist die E. K. beim Drucke Null als Grundlage angenommen worden, während $\frac{dE}{d\pi}$ aus der Veränderung der E. K. in den verschiedenen Druckintervallen von 250 Atm. berechnet wurde.

44. Zur Kontrolle dieser Bestimmungen wurde in ganz derselben Weise eine neue Batterie hergestellt. Die einzelnen Ketten lieferten folgende Werte:

Kette 1.	0·05053 Volt
Kette 2.	0·05059 „
Kette 3.	0·05053 „
Kette 4.	0·05057 „
Kette 5.	0·05059 „
Kette 6.	0·05052 „

Nachdem die Batterie in die K. B. gebracht worden war, fanden wir bei Atmosphärendruck:

8. Dez. 1908		0·30334 Volt
9. Dez. 1908	7 Uhr 15 Min. nachm.	**0·30336** „

Da der Gang des Versuches soeben ausführlich beschrieben worden ist, so können wir uns jetzt kurz fassen. Die Gleichgewichtswerte sind in der nachstehenden Tabelle verzeichnet.

Tabelle 16.

Temperatur 25·0°.

Druck in Atm.	E. K. der Batterie in Volt	$\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_0 \frac{\text{Volt}}{\text{Atm.}}$	$\frac{dE}{d\pi} \frac{\text{Volt}}{\text{Atm.}}$
1	0·30336	0·00000190	0·00000190
250	0·30620	0·00000190	0·00000191
500	0·30908	0·00000192	0·00000196
750	0·31200	0·00000195	0·00000205
1000	0·31508		

Da die E. K. unabhängig sein soll von der Konzentration des Elektrolyten, so wurde eine dritte Batterie konstruiert, die eine bei 25·0° und 1 Atm. Druck in bezug auf $CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O$ gesättigte Lösung enthielt.

Tabelle 17 enthält die Resultate der Messungen mit dieser Batterie.

Tabelle 17.

Temperatur 25·0°.

Druck in Atm.	E. K. der Batterie in Volt	$\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_0 \frac{\text{Volt}}{\text{Atm.}}$	$\frac{dE}{d\pi} \frac{\text{Volt}}{\text{Atm.}}$
1	0·30258	0·00000200	0·00000200
250	0·30556	0·00000196	0·00000193
500	0·30846	0·00000196	0·00000195
750	0·31139	0·00000196	0·00000197
1000	0·31435		

Unsere Tabelle 18 gibt nun eine Übersicht über die Werte, die in den drei unabhängigen Versuchsreihen für $\frac{dE}{d\pi}$ gefunden wurden.

Da $\left(\frac{dv}{de}\right)_{T,p}$ (vgl. S. 39) bei Atmosphärendruck ermittelt wurde, so liegt es auf der Hand, als Wert von $\frac{dE}{d\pi}$ in unserer Gleichung:

$$-\left(\frac{dE}{dp}\right)_{T,e} = \left(\frac{dv}{de}\right)_{T,p}$$

denjenigen einzusetzen, der in der vierten Kolumne der Tabellen 15, 16 und 17 verzeichnet ist.

Tabelle 18.

Temperatur 25·0°.

Druck in Atm.	$\frac{dE}{d\pi} \cdot 10^6$ (Erster Versuch)	$\frac{dE}{d\pi} \cdot 10^6$ (Zweiter Versuch)	$\frac{dE}{d\pi} \cdot 10^6$ (Dritter Versuch)
250	1·90	1·90	2·00
500	1·91	1·91	1·93
750	1·92	1·96	1·95
1000	1·96	2·05	1·97

Als Mittel dieser Bestimmungen finden wir:

$$\frac{dE}{d\pi} = \mathbf{1{\cdot}95} \, . \, 10^{-6} \, \frac{\text{Volt}}{\text{Atm.}}$$

Die Tabelle 18 ergibt, dass die Veränderung der E.K. der untersuchten Kette der Änderung des äussern Druckes proportional ist.

C. Prüfung der Gleichung $E_\pi - E_0 = \pi (v_1 - v_2)$.

45. Wir wollen $E_\pi - E_0$ in Volt ausdrücken. Da nun 1 Liter-Atmosphäre = 101·34 Volt-Coulomb[1]), so findet man:

$$E_\pi - E_0 = 1{\cdot}05 \, . \, 10^{-3} \pi (v_1 - v_2) \, 10^{-3} \text{ Volt},$$

falls wir π in Atmosphären und $v_1 - v_2$ in Kubikzentimetern ausdrücken.

Es handelt sich nun darum, in diese Gleichung die Werte, die der Versuch geliefert hat, einzusetzen.

Für die Volumenänderung, die eintritt, falls wir dem 12·5 gew.-%igen Kadmiumamalgam 1 g-Äquivalent Kadmium entziehen, fanden wir nach unserer ersten Methode den Wert 1·658 ccm, nach der zweiten 1·654 ccm. Wir nehmen also als Mittelwert 1·656 ccm. Setzt man denselben in unsere Gleichung ein, so ergibt sich:

$$E_\pi - E_0 = 1{\cdot}05 \, . \, 10^{-3} \, . \, 1{\cdot}656 \, . \, 10^{-3} = \mathbf{1{\cdot}74} \, . \, 10^{-6} \text{ Volt},$$

während die direkte Messung **1·95** . 10^{-6} Volt lieferte.

Diese Übereinstimmung ist sehr befriedigend, umsomehr, wenn man überlegt, dass eine so beträchtliche Anzahl von Naturkonstanten bei der Berechnung von $v_1 - v_2$ herangezogen werden musste, und der Unterschied zwischen den Kompressibilitäten des betreffenden Kadmiumamalgams und des metallischen Kadmiums nicht in Rechnung gezogen wurde. Nun ist nach den Untersuchungen von Th. W. Richards und Stull[2]) die Zusammendrückbarkeit des reinen Metalls in den hier

[1]) Nernst, Z. f. Elektroch. **10**, 629 und 882 (1904).

[2]) The compressibilities of the Elements and their periodic relations. Carnegie Institution of Washington. Publication Nr. 76 (1907).

in Betracht kommenden Druckintervallen sehr gering ($\beta = 1{\cdot}9 . 10^{-6}$ bei 20·0°); der Kompressibilitätskoeffizient des benutzten Kadmiumamalgams ist nicht bekannt. Es lässt sich jedoch die Vermutung aufstellen, dass der betreffende Koeffizient grösser ist, als der des reinen Metalls[1]). Dann wäre der berechnete Wert von $\frac{dE}{d\pi}$ noch um einen gewissen Betrag zu erhöhen. Wir werden in einer speziellen Abhandlung auf die Kompressibilität dieser Amalgame zurückkommen, da hier im Anschluss an die Tatsache, dass unter gewissen Verhältnissen Mischkristalle auftreten, interessante Resultate zu erwarten sind.

Zusammenfassung.

1. Nachdem in der Einleitung darauf hingewiesen war, dass das Studium des Einflusses des äussern Druckes auf die Affinität sich zurückführen lässt auf ein solches des Druckeinflusses auf die E. K. reversibler galvanischer Ketten, wurde aus der allgemeinen Gleichung von Gibbs für einen „vollkommenen elektrochemischen Apparat" die Gleichung abgeleitet, die uns den Zusammenhang liefert zwischen den verschiedenen Grössen, die hierbei eine Rolle spielen.

2. Im zweiten Abschnitte wurde eine kritische Übersicht gegeben über die Untersuchungen, die bisher in dieser Richtung ausgeführt worden sind. Im Zusammenhang hiermit liessen sich die Anforderungen formulieren, die an die Versuchsobjekte für eine derartige Untersuchung zu stellen sind.

3. Es wurde für die Kette Kadmium—Kadmiumsulfatlösung—Kadmiumamalgam (12·5 Gew.-%) nach zwei verschiedenen Methoden die Volumenänderung ($v_1 - v_2$) ermittelt, die eintritt, wenn bei 25·0° 96540 Coulombs durch die Kette fliessen.

4. Nachdem ein Apparat beschrieben war, der die E. K. galvanischer Ketten bei Drucken von 1—1000 Atmosphären zu messen gestattet, wurde $\frac{dE}{d\pi}$ der genannten Kette bei 25·0° bestimmt und in Übereinstimmung mit dem aus $v_1 - v_2$ berechneten Werte gefunden.

[1]) β ist nämlich (bei 20·0°) für *Hg* $3{\cdot}7 . 10^{-6}$.

Utrecht, van 't Hoff-Laboratorium.
Im März 1909.

Studie über das sogenannte elektrolytische Superoxyd des Silbers.

Von

Dr. Georg Baborovský und Dr. Gottlieb Kužma.

(Eingegangen am 20. 3. 09.)

Die Aufgabe dieser Arbeit war das Durchforschen der Zusammensetzung des sogenannten elektrolytischen Silbersuperoxydes[1]), namentlich vom elektrochemischen Standpunkte aus. Dabei wendeten wir unser Augenmerk in erster Reihe dem Punkte zu, die Menge des in ihm enthaltenen Sauerstoffes in einer Weise eventuell auch indirekt zu bestimmen, dass eine Zersetzung soweit als möglich ausgeschlossen wäre, bevor man zur Analyse des Präparates schreiten könnte.

Die Vorversuche, die in Lösungen von KOH, $AgNO_3$ und HNO_3 mit Silberanoden durchgeführt wurden, führten zu der Anschauung, dass das Silber kein geeignetes Anodenmaterial zu dem oben erwähnten Zwecke sei. Die Silberanoden bedeckten sich zwar in den genannten Elektrolyten mit einem dunklen Überzuge eines höhern Oxydes, indessen war es unmöglich, dieses in kristallisierter Form zu erhalten, obzwar die Entstehungsbedingungen (namentlich Stromdichte, Konzentration des Elektrolytes und ähnliche) in mannigfacher Art gewechselt wurden. In alkalischen Lösungen wurden kaum merkbare Differenzen zwischen dem an der Platinanode im Voltameter erhaltenen Volumen Sauerstoffes und jenem an der Silberanode entwickelten konstatiert; diese Differenzen sind aber, wie es scheint, ganz dem Zufalle zuzuschreiben. Wenigstens konnte man aus ihrem Werte und Verhältnisse

---

[1]) Ritter, Gehlens neues Journ. **3**, 561 (1804); Wallquist, Journ. pr. Chemie **31**, 179 (1842); Fischer, Journ. pr. Chemie **33**, 237 (1844); Grotthus, Jahresber. d. Chemie 1852, 423; Mahla, Lieb. Ann. **82**, 289 (1852); Berthelot, Compt. rend. **90**, 653 (1880); Novák, Rozpravy České Akad. **5**, Nr. 6 (1896); Šulc, Zeitschr. f. anorg. Chemie **12**, 89, 180 (1886); Mulder u. Haringa, Rec. trav. chim. Pays-Bas **15**, 1 (1896); Mulder, Chem. Zentralbl. 1899 I 16; Rec. trav. chim. Pays-Bas **18**, 91 (1899); **19**, 115, 165 (1900); Šulc, Zeitschr. f. anorg. Chemie **24**, 305 (1900); Tanatar, Zeitschr. f. anorg. Chemie **28**, 331 (1901); Kužma, Rozpravy České Akad. **19**, Nr. 11 (1905); Brauner-Kužma, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 3371 (1907); Luther-Pokorný, Zeitschr. f. anorg. Chemie **57**, 290 (1908).

zu dem anodisch gelösten Silber nicht auf die Wertigkeit schliessen, mit welcher das Silber an der Anode in Lösung geht.

In den Lösungen von $AgNO_3$ und HNO_3 lösten sich die Silberanoden einwertig (die Gewichtsabnahme der Anode war gleich der Gewichtszunahme der Kathode), so dass man sich auch auf diesem Wege keine Vorstellung von der Zusammensetzung des bekannten höhern Oxydes machen konnte. Darum wurden die Versuche mit Platinanoden in konzentrierten Lösungen von $AgNO_3$ durchgeführt, und es wurden jene Bedingungen eingehalten, bei welchen Novák, Šulc und die übrigen arbeiteten.

Die Anfangsbetrachtungen.

Die quantitativen Versuche stützten sich auf folgende Erwägung: Durch Vorversuche wurde konstatiert, dass an der Platinanode in konzentrierten $AgNO_3$-Lösungen kein Sauerstoff sich entwickelte. Wenn also bei unsern Arbeitsbedingungen an dieser Anode nur ein einziger (resp. praktisch nur ein einziger) elektrochemischer Prozess stattfindet, so ist der voltametrische Sauerstoff ein Mass für den Sauerstoff, welcher in dem Niederschlage des an der Anode sich gebildeten Superoxydes enthalten ist. Ist uns demnach die Menge Ag in Form des an der Anode aus der Lösung ausgeschiedenen, sogenannten Superoxydes bekannt, dann ist es möglich, den Sauerstoffgehalt indirekt, auf Grund der voltametrischen Angaben, zu berechnen. Diese Betrachtung lässt sich noch mittels folgenden Bildes elektrochemischer Prozesse ergänzen, welche in unserem Falle vor sich gehen oder, besser gesagt, verlaufen können. Nehmen wir an, dass sich an der Anode das Oxyd Ag_2O_2 bildet. Dann beruht der ganze anodische Prozess darauf, dass die Ionen $Ag^{\cdot}$ sich in Ionen des mehrwertigen $Ag^{\cdot\cdot}$ umladen, d. h., es es gilt die Gleichung:

$$2Ag^{\cdot} + 2(+) = 2Ag^{\cdot\cdot}.$$

Nehmen wir an, wir lassen durch das System:

Kathode	Diaphragma	Anode
$Ag^{\cdot}$, NO_3'		$Ag^{\cdot}$, NO_3', $H^{\cdot}$, OH'
$Ag^{\cdot}$, NO_3'		$Ag^{\cdot}$, NO_3', $H^{\cdot}$, OH'
		$Ag^{\cdot}$, NO_3', $H^{\cdot}$, OH'
		$H^{\cdot}$, OH'
Überschuss $AgNO_3$		Überschuss $AgNO_3$

die Elektrizitätsmenge von $2F$ ($F = 96540$ Coulombs) hindurchgehen. Das bedeutet, es muss durch jeden Querschnitt des Elektrolyten die-

selbe Menge Elektrizität $2F$ hindurchströmen, und sich in einem Sauerstoffvoltameter $^1/_2\,O_2$ ausscheiden. Der Anodenvorgang ist dargestellt durch die oben angedeutete Gleichung und durch die Gleichung:

$$2Ag^{\cdot\cdot} + 4OH' = Ag_2O_2 + 2H_2O.$$

An der Anode scheidet sich also unlösliches Ag_2O_2 aus, wodurch aus der Lösung $2Ag^{\cdot}$ und $4OH'$ schwinden, so dass an der Anode $1Ag^{\cdot}$, $3NO_3'$ und $4H^{\cdot}$ zurückbleiben. Die Elektroneutralität der Anodenlösung ist somit teilweise gestört und wird durch Überführung ausgeglichen. Weil durch jeden Querschnitt des Elektrolyten die Elektrizitätsmenge $2F$ durchgehen muss, kann auch von dieser Regel die Diaphragmafläche keine Ausnahme machen. Durch diesen Querschnitt aber wird die Elektrizitätsmenge $2F$ mittels eines Grammäquivalents der Ionen $Ag^{\cdot}$ in der Richtung gegen die Kathode und mittels 1 Grammäquivalentes der Ionen NO_3' in der Richtung gegen die Anode übertragen, weil die Überführungszahlen beider Ionen in $AgNO_3$ beiläufig gleich 0·5 sind. Es verschwindet also aus der Anodenlösung noch $1Ag^{\cdot}$, wogegen aus der Umgebung der Kathode $1NO_3'$ in die Anodenlösung übergeht, so dass dieselbe schliesslich $4NO_3'$ und $4H^{\cdot}$ enthalten wird, d. i., sie wird elektroneutral und wird 4 Mol. freier HNO_3 enthalten.

An der Kathode werden folgende Veränderungen wahrgenommen: Aus der Lösung scheiden sich $2Ag^{\cdot}$ aus, ein $Ag^{\cdot}$ wandert aus der Anodenumgebung zu, und $1NO_3'$ geht zur Anode ab, es bleibt also zuletzt an der Kathode in Lösung $1Ag^{\cdot}$ und $1NO_3'$, d. h. die Lösung wird wieder elektroneutral. Es gestaltet sich also das Anfangsschema der Elektrolyse zuletzt folgendermassen:

Kathode		Diaphragma		Anode
$2Ag$	$Ag^{\cdot}$, NO_3'		$H^{\cdot}$, NO_3', $H^{\cdot}$, NO_3' $H^{\cdot}$, NO_3', $H^{\cdot}$, NO_3, $2H_2O$	Ag_2O_2
	Überschuss $AgNO_3$		Überschuss $AgNO_3$	

Wenn wir nur die Veränderungen an der Anode berücksichtigen, können wir sagen, dass an der Anode Ag_2O_2 zur Ausscheidung gelangte, wobei sich in der Lösung vier freie HNO_3 bildeten und im Voltameter $O = {}^1/_2O_2$ freimachte. Also entsprechen einem Ag_2O_2 (d. i. $2Ag$ im Niederschlage) $4HNO_3$ in der Lösung und $^1/_2O_2$ im Voltameter, oder aber einem Ag im Niederschlage $2HNO_3$ in der Lösung und $^1/_2O$ im Voltameter. Dabei ist nötig, den Umstand im Augenmerk zu behalten, dass, wenn wir von allen Okklusionen und Adsorptionen ab-

sehen, in dem Niederschlage keine gebundene Salpetersäure mehr anwesend ist.

Ähnliche Erwägungen lassen sich von jedem andern anodisch gebildeten Silberoxyde durchführen, und die Resultate kann man folgendermassen zusammenfassen. Es kommt auf $1 Ag$ im Anodenniederschlage bei dem Oxyde:

AgO	$^1/_2$	Atom	O	im Voltameter	und	2	Mol.	freier	HNO_3	in der	Lösung	zu
Ag_2O_3	1	„	O	„	„	3	„	„	HNO_3	„ „	„	„
Ag_3O_4	0·83	„	O	„	„	2·66	„	„	HNO_3	„ „	„	„
Ag_4O_5	0·75	„	O	„	„	2·5	„	„	HNO_3	„ „	„	„,

wobei keine Salpetersäure mehr im Niederschlage in gebundenem Zustande zurückbleibt. Beachten wir zugleich, dass der voltametrische Sauerstoff den aktiven Sauerstoff des Superoxydes angibt, was auch direkt aus dem früher angeführten Schema (resp. aus den Gleichungen für den Anodenprozess) hervorgeht.

Etwas verändert fällt das Schema der elektrolytischen Prozesse in dem Fall aus, als es sich um Pernitrate des Silbers, z. B. um $AgNO_4$ handeln würde. Nehmen wir an, wir lassen durch das System:

Kathode	Diaphragma	Anode
$2Ag^{\cdot}, 2NO_3'$	‖	$2Ag^{\cdot}, 2NO_3', 2H^{\cdot}, 2OH'$

die Elektrizitätsmenge $2F$ hindurchströmen, d. h. es scheidet sich im Sauerstoffvoltameter $^1/_2 O_2$ aus, und denken wir uns, dass folgende elektrochemischen Prozesse an der Anode stattfinden:

$$2OH' + 2(+) = H_2O + O$$

und:

$$O + NO_3' = NO_4'.$$

Denken wir uns nun weiter, dass das Pernitrat $AgNO_4$ im Wasser wenig löslich wäre. Sobald also in der Lösung die Ionen $Ag^{\cdot}$ und NO_4' zusammentreffen, scheidet sich sofort aus der Lösung das nichtdissociierte $AgNO_4$ aus. Durch Überführung wieder verlässt $1 Ag^{\cdot}$ die Umgebung der Anode, und aus der nächsten Umgebung der Kathode geht an die Anode $1 NO_3'$ über, so dass zuletzt das Schema folgende Form annehmen wird:

	Kathode	Diaphragma		Anode
$2Ag$	$Ag^{\cdot}, NO_3'$	‖	$2H^{\cdot}, 2NO_3'$	$AgNO_4$.

Es entfällt demzufolge auf 1 Atom im Niederschlage enthaltenes Ag 1 Atom Sauerstoff im Voltameter, 2 Mol. freier HNO_3 in der Lösung und 1 Mol. Salpetersäure in gebundenem Zustande in Form von NO_4 im Niederschlage. Wenn wir das Schema für $AgNO_4$ mit dem für Ag_2O_3 vergleichen, bemerken wir, dass diese beiden Schemata nur

dadurch sich voneinander unterscheiden, dass ein Molekül freier Salpetersäure scheinbar aus der Lösung in den Niederschlag überging.

Würde dem Silberpernitrat die Zusammensetzung $AgNO_5$ zukommen, so müsste man die durchgeführte Auseinandersetzung entsprechend umändern. Wir können daher zusammenfassen wie folgt: Es entfällt auf $1\,Ag$ im Niederschlage im Falle des

$AgNO_4$ 1 Atom O im Voltameter, 2 Mol. freier HNO_3 in der Lösung und 1 Mol. gebundener NO_3 im Niederschlage, bei

$AgNO_5$ 2 Atome O im Voltameter, 4 Mol. freier HNO_3 in der Lösung und 1 Mol. gebundener NO_3 im Niederschlage.

Wie aus den vornherein besprochenen Betrachtungen ersichtlich, ist es ganz ausreichend, alle Bestimmungen durchzuführen, dasselbe auf das im Niederschlage enthaltene Ag umzurechnen und je nachdem, welches von den sechs angeführten Schemata am besten den Tatsachen entspricht, die Zusammensetzung des an der Anode entstehenden Niederschlages zu entscheiden. Wie schon erwähnt, hängt die Richtigkeit aller dieser Erwägungen mit der Bedingung zusammen, dass an der Platinanode bei den bestehenden Umständen wirklich nur ein einziger (oder wenigstens praktisch ein einziger Prozess) verläuft (d. h. ein einziger Prozess übertrifft wesentlich alle übrigen). Ist dies nun wirklich so, so braucht man nur zu bestimmen: 1. den Sauerstoff im Voltameter, welcher gleich ist dem „aktiven", im Niederschlage enthaltenen Sauerstoffe, 2. die freie Säure, welche während der Elektrolyse in der Lösung sich bildet, und 3. die Menge der gebundenen Säure im Niederschlage. Auf Grund der Messungsresultate wird man über die Gültigkeit eines der sechs angeführten Schemata entscheiden können. In diesem Sinne war es also notwendig, quantitative Versuche durchzuführen, vorläufig ohne Rücksichtnahme darauf, ob die oben angeführte Bedingung in der Praxis erfüllt sei oder nicht.

Die Anordnung der Experimente.

Das Arrangement der Versuche, welches natürlich zum Zwecke der Vervollkommnung anfangs sehr häufige Veränderungen erfuhr, gestaltete sich zuletzt wie folgt: In eine Platinschale (8 cm Durchmesser, 3·6 cm tief, 100 ccm Inhalt)[1]) wurde aus einer 50 ccm Pipette frisch hergestellte 15%ige $AgNO_3$-Lösung gebracht. In diese Lösung wurde ein Tondiaphragma, sorgfältig gereinigt, hängend eingetaucht. In dieses Diaphragma wurde nun so viel 15%ige Lösung von $AgNO_3$ mit gleichem

[1]) Bei einigen Versuchen benutzten wir eine grössere Schale (12 cm Durchmesser, 6·2 cm tief, Inhalt 400 ccm). Bei der kleinern Schale benetzte der Elektrolyt ca. 75 qcm, bei der grössern ca. 140 qcm ihrer Oberfläche.

Volumen einer gesättigten Lösung von KNO_3 gemischt hineingebracht, damit das Niveau innen und aussen in gleicher Höhe stehe. Die Platinschale diente als Anode, ein spiralförmig gewundenes Platinblech bildete innen im Diaphragma die Kathode. In die Stromleitung wurden ausser dem Ampèremeter und dem Vorschaltwiderstande gewöhnlich zwei Voltameter (auf *Cu* und auf *O*, oder auf *Cu* und auf *Ag*) zum Zwecke einer bessern Kontrolle, eingeschaltet. Den Sauerstoff im Voltameter fing man in einem breiten Eudiometerrohr auf. Als der Strom eingeschaltet wurde, stieg seine Intensität sehr schnell von dem Anfangsbetrage 0·5 Amp. bis zu 3·0 Amp. Während der Elektrolyse war stets die Anodenlösung $AgNO_3$ gerührt worden. Unter diesen Umständen entwickelte sich an der Platinanode kein Sauerstoff, wie schon bei den Vorversuchen konstatiert wurde. Die Elektrolyse ging $1\frac{1}{2}$ — 3 Minuten vor sich, und die Anode war entweder von aussen gekühlt, oder man elektrolysierte ohne Kühlung. Im Augenblicke des Ausschaltens des Stromes wurden mittels Pipette rasch 10 — 20 ccm der Anodenlösung abgesaugt, welche dann, gewöhnlich auf 50 — 100 ccm verdünnt, titriert wurden. Das Diaphragma mit der darin enthaltenen Kathodenlösung wurde vorsichtig, um Verluste der Anodenlösung zu vermeiden, in ein Becherglas gestellt, mittels Pipette wurde die Kathodenlösung womöglich alle beseitigt (damit sie nicht durchsickert), an der Aussenseite wurde das Diaphragma sorgfältig mit Wasser abgespült, damit alle Anodenlösung ins Becherglas mit herabgespült werde. Auch die Pipette, mit welcher man die Anodenlösung beim Ausschalten des Stromes absaugte, wurde im Becherglase abgespült.

Während dieser Zeit war der Rest der Anodenlösung (auf der Platinschale) vom Niederschlage abfiltriert, dessen grösster Teil gewöhnlich an den Schalenwänden fest sitzen blieb. Der Niederschlag wurde wiederholt sorgfältig mit Wasser ausgewaschen, und die Waschflüssigkeit mit dem Reste der Anodenlösung wurde mit dem Wasser vermischt, mit welchem wir das Diaphragma abspülten. Diese sogenannten „Waschwässer" wurden auf 300 — 500 ccm verdünnt, und diese verdünnte Lösung alsdann titriert.

Die Titrationen wurden derart durchgeführt, dass 20 — 50 ccm der verdünnten Lösung (je nach dem Grade ihrer Verdünnung) zuerst bei Gegenwart von *p*-Nitrophenol als Indikator mit $^1/_{20}$-norm. NH_3 titriert wurden. Die durch das überschüssige NH_3 gelbgefärbte Lösung wurde mit verdünnter HNO_3 entfärbt, einige Tropfen einer konzentrierten Eisenalaunlösung wurden hinzugefügt und titriert mit $^1/_{10}$-norm — $^1/_{20}$-norm. NH_4SCN nach Volhard. Auf diese Weise fand man die Menge

der freien Säure und auch die des beim Ausschalten des Stromes anwesenden *Ag* in der Anodenlösung und in den Abspülwässern.

Der sorgfältig gewaschene Niederschlag wurde folgendermassen verarbeitet: In dem Niederschlage auf der Platinschale wurde eine überschüssige Menge $^1/_{10}$-norm. HNO_3 (20 — 50 ccm, je nach der Menge des Niederschlages zugefügt, und dies wurde über Nacht der Ruhe überlassen. (Der geringe Rest des Niederschlages auf dem Filter wurde in die Platinschale mit Wasser zurückabgespült, das Filter dann für sich verbrannt und in der Asche das Silber besonders bestimmt.)

Das sich bildende höhere Oxyd zersetzt sich langsam bei Einwirkung von verdünnter HNO_3 unter Sauerstoffentwicklung. Seine Lösung ist ganz klar und enthält überschüssige HNO_3. Diese Lösung wurde in ein Becherglas gespült und ähnlich titriert wie die der Elektrolyse entstammenden Lösungen. Die erhaltenen analytischen Daten wurden folgendermassen verarbeitet: Auf Grund der Analyse des Anodenelektrolytes wurde die in ihm enthaltene Menge der freien HNO_3 und des *Ag* bei der Stromöffnung ausgerechnet. Ähnlich wurde auch der Betrag beider Grössen in den Waschwässern bestimmt. Die Analyse des Niederschlages bestimmte die Menge des Gehaltes an gebundener HNO_3 und die Menge *Ag*. Alle so gewonnenen analytischen Daten, der aktive (voltametrische) Sauerstoff, die freie Säure in der Lösung und die gebundene im Niederschlage, wurden auf das gesamte, in dem Niederschlage enthaltene Silber umgerechnet.

Die Resultate der Versuche mit $AgNO_3$.

Auf solche Weise wurden folgende Experimente durchgeführt:

Tabelle 1.

Zahl des Versuches	Dauer des Versuches Min.	Stromstärke Amp.	Klemmenspannung Volt	Stromdichte Amp./qcm	Direkt aus Versuchen erhaltene Werte: *Ag* g	akt. *O* g	Freie NO_3' in der Lösung g	Gebundene NO_3 im Niederschlage g	Umgerechnete Werte – Anzahl der Atome: *Ag*	akt. *O*	Anzahl der Moleküle: freier HNO_3 in der Lösung	gebundener NO_3 im Niederschlage	der gesamten HNO_3	Anmerkung
1	3′5″	3·0	54	0·036	0·30971	0·06631	0·39062	0·02252	1	0·72	2·19	0·13	2·32	
2	2′32″	3·0	54	0·036	0·20445	0·04262	0·26249	0·01555	1	0·71	2·23	0·13	2·36	
3	16′	0·09	18	0·00064	0·04660	0·04907	0·05496	0·00260	1	0·71	2·22	0·10	2·32	verdünnte Lösung $AgNO_3$*)
4	4′	1·50	42	0·019	0·19714	0·01797	0·23889	0·01524	1	0·62	2·11	0·14	2·25	oktaedr. Niederschl.
5	1′	4·0	42	0·041	0·17516	0·01914	0·22357	—	1	0·74	2·22	—	—	"
6	3′	3—3·5	42	0·040	0·37477	0·04298	0·46186	0·02401	1	0·79	2·15	0·11	2·26	
Das Mittel (die höchsten und kleinsten Werte für akt. *O* nicht in Betracht gezogen).									1	0·72	2·28	0·12	2·30	

*) Enthielt 0·66 g $AgNO_3$ in 100 ccm.

Zwei Versuche wurden in etwas abweichender Art ausgeführt. Weil es sehr wahrscheinlich schien, dass die sich während der Elektrolyse in der Lösung bildende freie Säure, schon während dieser Elektrolyse den Niederschlag teilweise lösen könnte, wurden die Versuche derart umgeändert, dass man zur Anodenlösung bei Gegenwart des p-Nitrophenols eine Lösung von NH_3 von bekannter Konzentration hinzufliessen liess, bis sich die charakteristische gelbe Färbung zeigte. Auf diese Art kann man den Einfluss der Säure allmählich beseitigen und ihn beheben.

Die Wahl des Indikators führte besondere Schwierigkeiten mit sich, und zwar aus dem Grunde, weil das p-Nitrophenol während der Elektrolyse dieser konzentrierten Lösungen des $AgNO_3$ höchstwahrscheinlich chemischen Veränderungen unterliegt, welche nach einer gewissen Zeit das charakteristische Gelbfärben gegenüber einem Überschusse von NH_3 gänzlich unempfindlich machen. Es gelang uns aber, diese Schwierigkeiten durch eine nicht allzulange Versuchsdauer derart zu überwältigen, dass man die Resultate zu quantitativen Erwägungen benutzen konnte.

Die Versuche wurden in einer grössern Kristallisationsschale aus Glas vorgenommen. Die Anodenlösung bildeten 300 ccm 15%iger Lösung des $AgNO_3$, die Anode ein Platinnetzchen, wie man solches bei der Elektroanalyse benutzt[1]); die Kathode, ein spiralförmig gewundenes Platinblech, in einem Diaphragma, welches ein Gemisch von $AgNO_3$- und KNO_3-Lösung enthielt. Die Oberflächen der Anoden- und Kathodenlösung lagen in einer Ebene. Während der Elektrolyse wurde die Lösung immerwährend mit einem Glasrührer gerührt, welcher elektrisch betrieben wurde; die Lösung wurde mit einem aus der Bürette ausfliessenden $^1/_2$-norm. NH_3 neutralisiert. Die Elektrolyse fand bei 54 Volt Klemmenspannung und bei der Stromstärke 2·5—4 Amp. statt. Der Niederschlag enthielt nadelförmige Gebilde und bildete sich namentlich auf der zum Diaphragma mit der Kathode zugekehrten Anodenseite; verarbeitet wurde er wie früher. Folgende Werte wurden gefunden:

7. Versuch.	Gefunden: 0·39418 g Ag	0·5891 g freier NO_3' in der Lösung;
	0·04415 g O im Voltameter	0·02651 g gebund. NO_3 im Niederschlage.
8. Versuch.	Gefunden: 0·58287 g Ag	0·80854 g freier NO_3' in der Lösung;
	0·06426 g O	0·03969 g gebund. NO_3 im Niederschlage.

---

[1]) Die Höhe des Netzchens 5·0 cm, der kreisförmige Teil hatte 3·5 cm Durchmesser.

Nr. des Versuches	Versuchsdauer in Minuten	Stromstärke in Amp.	Anzahl d. Atome		Anzahl der Moleküle			Anmerkung
			Ag	O	freier HNO_3 in d. Lösung	geb. NO_3 i. Niederschlage	sämtliche HNO_3	
7	—	2·5—4	1	0·76	2·60	0·12	2·72	Nadeln
8	4·25′	3—3·5	1	0·75	2·41	0·12	2·53	„

Daraus ist ersichtlich, dass sich die Zusammensetzung des Niederschlages Ag_4O_5 nähert, dessen Schema auf ein 1 Ag im Niederschlage 0·75 Atome aktiven Sauerstoffes und 2·5 Mol. freier Säure in der Lösung erfordert.

Experimente mit Ag_2SO_4.

Um die Abhängigkeit der Zusammensetzung des Niederschlages von der Natur des Elektrolytes zu untersuchen, wandten wir unser Augenmerk den Lösungen von Ag_2SO_4 zu. Weil das Silbersulfat im Wasser nur in geringer Menge löslich ist, konnte man erwarten, dass man die Versuche mit dem Sulfat mit bedeutend kleinerer Intensität, also auch Stromdichte, wird durchführen müssen. Mit dieser geringen Löslichkeit ist aber noch ein anderer Umstand im Zusammenhange, welcher Schwierigkeiten verursacht. Während bei der Elektrolyse konzentrierter $AgNO_3$-Lösungen sich an der Anode lange Zeit kein Sauerstoff entwickelt, ist dieses Stadium bei verdünnten Ag_2SO_4-Lösungen bei weitem kürzer, und es erscheint daher die Notwendigkeit, diesen Umstand in Betracht zu ziehen. Darum liessen wir bei unsern Versuchen mit Ag_2SO_4 den Strom nur so lange durchgehen, solange kein Sauerstoff in Bläschen an der Anode sich zeigte. Damit der an der Anode frei gewordene Sauerstoff in Bläschen entweichen kann, ist es vor allem notwendig, dass die Anodenoberfläche mit ihm gesättigt ist. Wenn wir also den Schluss der Elektrolyse danach beurteilen, ob der Sauerstoff in Form von kleinen Bläschen sich zeigt oder nicht, begehen wir dadurch bewusst den Fehler, dass wir den Sauerstoff, welcher die Oberfläche der Anode sättigt, nicht mit in die Rechnung ziehen. Deshalb darf es uns auch nicht überraschen, wenn die Werte für Sauerstoff in diesem Falle etwas hoch ausfallen. Sonst haben aber alle Betrachtungen bei $AgNO_3$ volle Geltung auch beim Ag_2SO_4. Weil aber die Schwefelsäure zweiwertig ist, werden sich die Schemata der elektrochemischen Prozesse folgendermassen herausstellen:

	Ag	O im Voltameter	Freie H_2SO_4 in der Lösung	Gebundene SO_4 im Niederschlage
AgO	1	0·5	1	—
Ag_2O_3	1	1	1·5	—
Ag_3O_4	1	0·83	1·33	—
Ag_4O_5	1	0·75	1·25	—
$Ag_2S_2O_8$	1	0·5	—	1
Ag_2SO_5	1	0·5	0·5	0·5

Die Anordnung der Versuche blieb wesentlich die gleiche wie bei $AgNO_3$. Die Anodenlösung bildete die gesättigte Ag_2SO_4-Lösung, die Kathodenflüssigkeit bestand aus dem Gemische derselben Lösung mit $^1/_{10}$-norm. Na_2SO_4-Lösung. Einige Versuche wurden in der kleinern Platinschale mit 50 ccm des Anodenelektrolytes vorgenommen, andere in der grössern, mit dreifachem Mengeninhalte.

Die Analyse des Niederschlages hat man etwas abändern müssen. Die Lösung des Niederschlages in wenig konz. Salpetersäure wurde zu 110 ccm verdünnt. In 50 ccm dieser Lösung bestimmte man das Silber nach Volhard, in den übrigen 50 ccm, welche einen geringen Überschuss an Salpetersäure enthielten, wurde die anwesende Schwefelsäure mit $Ba(NO_3)_2$-Lösung als $BaSO_4$ gefällt und dieses gewogen.

Auf diese Weise erhielten wir Zahlen, die in der Tabelle 2 zusammengefasst sind.

Tabelle 2.

Nr. des Versuches	Dauer des Versuches	Stromstärke	Klemmenspannung	Stromdichte	Direkt aus dem Versuche erhaltene Zahlen				Umgerechnete Zahlen					Anmerkung
									Anzahl der Atome		Anzahl der Moleküle			
	Min.	Amp.	Volt	Amp./qcm	Ag g	akt. O g	Freie SO_4'' in der Lösung g	Gebundene SO_4 im Niederschlage g	Ag	akt. O	freier H_2SO_4 in der Lösung	gebundener SO_4 im Niederschlage	sämtliche H_2SO_4	
1	—	0—0·16	18	0·0021	0·05700	0·00695	0·04952	—	1	0·81	0·98	—	—	
2	—	0·10	18	0·0013	0·03500	0·00393	0·03584	0·00567	1	0·75	1·15	0·18	1·33	
3	35′	0·05 bis 0·09	18	0·0007 bis 0·0012	0·11005	0·01340	0·09480	0·01690	1	0·81	0·99	0·17	1·16	
4	1 St. 8′	0·025 bis 0·100	18	0·0002 bis 0·0007	0·22279	0·02741	0·19383	0·03414	1	0·82	(0·85)	0·17	(1·02)	*)
5	25′	0·10	18	0·0007	0·11299	0·01402	0·10445	0·01559	1	0·84	1·04	0·16	1·20	
6	10′	0·08	18	0·0006	0·02147	0·00288	0·02467	—	1	0·91	1·29	—	—	
7	5·5′	0·08	18	0·0006	0·01494	0·00188	0·01642	—	1	0·85	1·24	—	—	

*) Etwas H_2SO_4 wurde vom $NaOH$, von der Kathode aus diffundierten, neutralisiert.

Wenn wir die Resultate der Messung mit der Tabelle der Schemata vergleichen, bemerken wir, dass der Mittelwert der Summe aus

der im Anodenelektrolyte enthaltenen, freien Säure (aus allen Versuchen mit Ausnahme des vierten), und zwar 1·11, und der gebundenen Säure 0·17, zusammen 1·28, mitten zwischen den Grössen 1·25 und 1·33 liegt, welche aus den Schemen für Ag_3O_4 und Ag_4O_5 ersichtlich sind. Der Mittelwert des aktiven Sauerstoffes würde eher dem Schema für Ag_3O_4 entsprechen. Weil aber von den Werten des Sauerstoffes die niedrigern wahrscheinlicher sind, das zeigten wir bereits früher, kann man sich auf Grund der blossen Werte für keines der beiden angeführten Schemata sicher entschliessen, ob zwar unstreitig Ag_3O_4 wahrscheinlicher ist.

Versuche mit dem essigsauren Silber.

Der Vollständigkeit wegen wollten wir auch unter unsere Versuche die Analyse des Niederschlages einreihen, welcher sich in Lösungen des Silberacetates an den Platinanoden bildet. Leider konnten wir diesen Vorsatz wegen der Unbeständigkeit der erhaltenen Präparate nicht verwirklichen. Die Überzüge, die sich bei solchen Umständen bilden, sind schon auf den ersten Blick von den früher analysierten Präparaten vollständig verschieden. Während die in $AgNO_3$- und Ag_2SO_4-Lösungen gewonnenen Niederschläge ganz sichtbar kristallisiert sind, dabei grauschwarz und ziemlich beständig, bilden sich in Lösungen von Silberacetat bloss bläulichschwarze Überzüge, ohne irgend einer sichtbaren, kristallinischen Struktur und so unbeständig, dass man die Anodenlösung von ihnen gar nicht abgiessen kann; so schnell lösen sie sich auf. Ausserdem war die Titration der sauren Anodenlösungen mit bedeutenden Schwierigkeiten verbunden, nachdem alle bekannten Indikatoren (*p*-Nitrophenol, Phenolphtalein, Kongorot, Rosolsäure usw.) versagten, indem sie ganz unklare Farbenübergänge zeigten. Höchstwahrscheinlich ist die Bildung organischer Zersetzungsprodukte durch Oxydation der Ionen $C_2H_3O_2'$ hier anzunehmen.

Die Bestimmung des aktiven Sauerstoffes auf chemischem Wege und die vollständige Analyse des Niederschlages.

Bei allen bisher ausgeführten Versuchen trachteten wir in erster Reihe, den Einfluss dreier Faktoren auf die Zusammensetzung des an der Anode entstehenden, höhern Silberoxydes, und zwar der Stromdichte, der Natur und der Konzentration des Anodenelektrolytes kennen zu lernen. Dass durch Temperaturerniedrigung der Niederschlag seine Zusammensetzung nicht ändert, haben wir schon bei den Vorversuchen konstatiert. Aber auch die drei genannten Faktoren haben auf die Zu-

sammensetzung keinen Einfluss. Wie unsere Versuche beweisen, nähert sich die Zusammensetzung des höhern *Ag*-Oxydes unter allen Umständen Ag_3O_4, eventuell Ag_4O_5. Schon in den allerersten Betrachtungen wiesen wir darauf hin, dass alle gemachten Konklusionen nur bei der Voraussetzung richtig sind, dass während der Elektrolyse nur ein einziger Prozess an der Anode stattfindet, oder wenigstens vorherrscht. Es war also unsere Aufgabe, auf irgend eine Weise den Beweis hierfür zu liefern. Schon der Umstand, dass die Zusammensetzung des Anodenniederschlages weder von der Temperatur, noch von der Stromdichte, noch von der Art und der Konzentration des Elektrolyten abhängt, weist darauf hin, dass bei unsern Versuchen dies wirklich der Fall ist. Wollen wir aber die Richtigkeit dieser Anschauung objektiv beweisen, müssen wir einen andern Weg einschlagen. Der bequemste Weg, der zu diesem Ziele führt, ist zweifellos die Analyse des gewonnenen Präparates. Unserm Zwecke genügt die Bestimmung des aktiven Sauerstoffes, welcher in dem entstandenen Oxyde enthalten ist, vorausgesetzt, dass keine Zersetzung des entstandenen Niederschlages inzwischen eingetreten ist. Wenn wir nämlich bei der Analyse dasselbe Quantum des aktiven Sauerstoffes finden, welches wir auf indirektem, elektrochemischem Wege auf Grund der voltametrischen Angaben gefunden haben, können wir den Schluss ziehen, dass die sämtliche, vom Strome transportierte Elektrizitätsmenge bei den bestehenden Bedingungen zur Bildung des höhern Oxydes verbraucht wurde, dass also kein Teil dieser Elektrizitätsmenge andere Reaktionen hervorrufen konnte, mit andern Worten: an der Anode fand tatsächlich nur ein einziger Prozess statt.

An einem, von frühern Versuchen übrig gebliebenen, etwas ältern Präparate wurde die Methode der chemischen Bestimmung des aktiven Sauerstoffes ausgeprüft.

Versuch Nr. 1. Abgewogen wurden 0·0844 g des Oxydes, mit einer mit verdünnter H_2SO_4 angesäuerten, konzentrierten *KJ*-Lösung gemischt und nach kurzer Zeit titriert. Das Silber wurde in einer andern Portion desselben Präparates bestimmt. Gefunden wurden 0·06584 g *Ag* und 0·00714 g *O*, was gleich ist 78·01% *Ag* und 8·46% akt. Sauerstoffes. Es kommen also auf 1 Atom *Ag* 0·732 Atome akt. *O* zu.

Versuch Nr. 2. Eine andere Menge desselben Präparates wurde mit verdünnter *KOH*-Lösung versetzt, wobei konstatiert wurde, dass sich eine kleine Menge Ag_2O bildete, doch entwich dabei kein Gas (Sauerstoff). Etwa nach 3/4 Stunden wurde die Lösung vom Nieder-

schlage abfiltriert, und dem Reste wurden 40 ccm $^1/_{10}$-norm. Oxalsäure und etwas verdünnte Schwefelsäure beigefügt. Die Mischung wurde über Nacht stehen gelassen, am folgenden Tage gelinde erwärmt (wobei alles in Lösung überging) und zuerst mit $^1/_{10}$-norm. $KMnO_4$ titriert. Der Überschuss des Permanganates (nach der Titration) wurde entfärbt mit einigen Tropfen $^1/_{10}$-norm. Oxalsäure, die Lösung mit etwas verdünnter Salpetersäure und einigen Tropfen Eisen-Alaunlösung versetzt und mit $^1/_{10}$-norm. NH_4SCN nach Volhard in derselben Probe titriert. Gefunden wurden 0·16573 g Ag und 0·01787 g akt. O, so dass einem Ag 0·728 Atome akt. Sauerstoffes zukommt.

Beide Methoden ergaben also identische Werte (auf 1 Ag 0·732 und 0·728 Atome akt. Sauerstoffes); bemerkt sei, dass beim zweiten Versuche das zu prüfende Präparat mittels KOH-Lösung zuerst von der Salpetersäure (im gebundenen Zustande), welche immer in den zu prüfenden Niederschlägen zugegen war, befreit wurde. Dadurch ist zugleich der Beweis geliefert worden, dass das zu prüfende Präparat durch die Einwirkung der verdünnten KOH-Lösung keine tiefer gehenden Veränderungen erleidet. Weil diese zweite Art neben dem Sauerstoffe auch das Silber in derselben Probe zu bestimmen ermöglicht, wurde bei allen übrigen Versuchen ausschliesslich die zweite Permanganatmethode angewendet.

Es wurden also zwei Versuche in konzentrierten $AgNO_3$-Lösungen und zwei in gesättigten Ag_2SO_4-Lösungen in der üblichen Weise durchgeführt mit dem einzigen Unterschiede, dass der aktive Sauerstoff einerseits indirekt auf Grund der voltametrischen Angaben, anderseits direkt chemisch ermittelt wurde.

Die neuen Versuche führen zu denselben Resultaten wie die beiden letzterwähnten.

Wir können daher sagen, dass die für den aktiven Sauerstoff auf zweifache Weise gefundenen Werte fast identisch sind. Chemisch mittels Permanganatmethode und auch mittels KJ fanden wir das Verhältnis zwischen Silber und dem akt. O gleich 1 : 0·73, elektrochemisch ergab sich 1 : 0·72 (Mittelwert, vgl. Tabelle 1). Wir können also aus dieser Übereinstimmung folgern, dass tatsächlich an den Platinanoden in den $AgNO_3$- und Ag_2SO_4-Lösungen nur ein einziger elektrochemischer Prozess stattfindet, dass also alle unsere frühern Erwägungen richtig sind. Wenn wir aber die eben angeführten Werte betrachten und mit denjenigen vergleichen, welche als Forderung der Theorie aus den am Anfang angeführten Schemata sich ergeben, sehen wir, dass der abgeleitete Wert des Verhältnisses $Ag : O$ akt. = 1 : 0·72 etwas klein ausfällt. Die

Ursache dieser Erscheinung muss eine ganz bestimmte sein, und sie zu finden, wird die Aufgabe weiterer Betrachtungen sein.

Diskussion der Resultate von Šulc und der unserigen.

Es handelt sich darum, zur Kenntnis zu gelangen, was für eine Rolle die gebundene Säure in unsern Präparaten spielt. Dass man sie durch blosses Waschen nicht zu entfernen vermag, ergab sich aus unsern Versuchen. Dass man sie aber mittels verdünnter $NaOH$-Lösung entfernen kann, ohne dass die Zusammensetzung der zu prüfenden Präparate eine wesentliche Änderung (hinsichtlich der Menge des akt. O) erfahren würde, das folgt aus den im frühern Absatz beschriebenen Versuchen. Wir müssen also annehmen, dass zwar diese Säure in irgend einer Form durch den Niederschlag zurückgehalten wird, dass sie aber in demselben keine wesentliche Rolle spielt. Nehmen wir an, dass sie als Silbersalz vorhanden ist. Wenn wir also den gefundenen akt. O auf das Gesamtsilber umrechnen, begehen wir dadurch einen Fehler, weil wir den akt. O eigentlich nur auf diejenige Menge des Silbers umrechnen sollten, welche nicht von der Säure gebunden wird, welche also kein Salz $AgNO_3$, resp. Ag_2SO_4 bildet. Es erscheint daher notwendig, alle unsere Bestimmungen auf Grund dieser Idee umzurechnen. Bevor wir aber dies tun, wollen wir denselben Gedankengang auf die Analysenresultate von Šulc anwenden[1]. Wie bekannt, kann man die Resultate von Šulc und Mulder durch die Formel Ag_7NO_{11} darstellen. Wenn wir von dieser Gesamtformel NO_3 in Form von $AgNO_3$ subtrahieren, bleibt als Rest das Oxyd Ag_6O_8, welches 5 Atome akt. Sauerstoffes enthält. Im Einklang mit diesem Resultate fanden tatsächlich beide genannten Autoren in ihren Präparaten 5 Atome akt. Sauerstoffes. Es kommen also in dieser Verbindung einem Atom Ag $^5/_6 = 0{\cdot}83$ Atome aktiven Sauerstoffes zu, d. i. gerade dieselbe Menge, welche nach dem früher angeführten Schema das Oxyd Ag_3O_4 ($Ag_6O_8 = 2Ag_3O_4$) enthält. Diese Analysen stellen also mit grösserer Wahrscheinlichkeit das Oxyd Ag_3O_4 in den Vordergrund.

Die Ähnlichkeit des Šulcschen Präparates mit dem unsern ist aber so gross, dass wir eine totale Identität voraussetzen können, was folgende Zahlen beweisen: In der Verbindung Ag_7NO_{11} sind 5 Atome akt. O und 1 Mol. gebund. NO_3, oder d. i. 0·71 Atome aktiven Sauerstoffes

[1] Wir ziehen die Šulcschen Resultate nur aus dem Grunde in Betracht, weil uns die Arbeiten von Mulder nur aus Referaten bekannt waren, und ihr Original unzugänglich war.

und 0·14 Molek. gebund. NO_3, umgerechnet auf 1 Atom Ag, enthalten. Unsern Versuchen zufolge kommen 0·72 Atome akt. O und 0·12 Mol. gebundener Salpetersäure (Mittelwerte aus Tabelle 1) auf ein im Anodenniederschlage enthaltene Ag zu. Nach dem vorigen Abschnitt fanden wir ausserdem auf chemischem Wege das Verhältnis des Ag zum aktiven Sauerstoffe gleich 1 : 0·73. Es würde sich also empfehlen, auch unsere Tabelle 1 unter der Voraussetzung, dass der gefundene akt. Sauerstoff bloss mit dem Silber chemisch gebunden ist, welches mit der gebundenen Salpetersäure kein $AgNO_3$ bildet, umzurechnen. Tun wir das, erhalten wir die Werte:

Tabelle 3.

Nr. des Versuches	Anzahl der Atome		Anzahl der Moleküle der gesamten HNO_3	Anzahl der Moleküle der freien HNO_3 in der Lösung	Anmerkung
	Ag	akt. O			
1	1	0·83	2·66	2·52	
2	1	0·82	2·71	2·56	
3	1	0·79	2·57	2·46	
4	1	0·71	2·59	2·44	
5	1	—	—	—	
6	1	0·89	2·54	2·41	
7	1	0·85	3·08	2·95	
8	1	0·85	2·89	2·74	
Das Mittel	1	0·83	2·68	2·54	Mit Ausscheidung der höchsten und kleinsten Werte

Die gefundenen Zahlen sind fast gleich den theoretischen Werten, welche von dem Schema für Ag_3O_4 erforderlich sind. Wenn wir in derselben Weise auch die Versuche mit Ag_2SO_4 (enthalten in der Tabelle 2) umrechnen, kommen wir zu Zahlen, welche sämtlich grösser sind, als das Schema für Ag_3O_4 erfordert. Dieser Umstand lässt sich jedoch aus den früher besprochenen Ursachen erwarten.

Aus dem Angeführten kann man annehmen, dass dem höhern Oxyde des Silbers, welches unter beschriebenen Umständen sich in $AgNO_3$- und Ag_2SO_4-Lösungen an den Platinanoden bildet, tatsächlich die Formel Ag_3O_4 zukommt.

Für diese Ansicht sprechen sowohl chemische Gründe (Zugehörigkeit des Ag in die 8. Gruppe des periodischen Systemes und die Analogie mit dem Typus der Oxyde R_3O_4), als auch kristallographische Gründe.

Auf Grund unserer Versuche schliessen wir also, dass an der Platinanode unter beschriebenen Umständen primär das Oxyd Ag_3O_4 ent-

steht[1]). Existiert tatsächlich eine Verbindung von der Zusammensetzung Ag_7NO_{11}, so glauben wir, dass Ag_3O_4 die Grundform dieser Verbindung bildet.

Zum Schlusse betrachten wir es als angenehme Pflicht, unserm hochverehrten Lehrer, dem Herrn Prof. B. Brauner, für den Impuls zu dieser Arbeit und auch für das Interesse, das er derselben angedeihen liess, unsern Dank auszusprechen. Auch sehen wir uns unserm Kollegen J. Švéda, welcher uns in mancher Hinsicht bei dieser Arbeit wirksam unterstützte, zu Dank verpflichtet.

---

[1]) Hiermit sehen wir uns genötigt, unsere vorläufige Mitteilung: „Über das sogenannte Silbersuperoxyd", welche in der Zeitschr. f. Elektroch. 14, 196 (1908) erschienen, und welche infolge eines Irrtums entstellt ist, zurückzunehmen.

Zur Kenntnis der Photopolymerisation des Anthracens.

Von

A. Byk.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 2. 4. 09.)

In einer frühern Mitteilung[1]) hatte ich eine Theorie der umkehrbaren photochemischen Prozesse im homogenen System zu entwickeln gesucht, die auf dem Grundgedanken beruhte, dass durch die einfallende Lichtenergie nicht das Ausmass der Umwandlung von Substanz mengen, sondern dasjenige der Umwandlung von Energiemengen bestimmt wird. Ich hatte die erhaltenen Formeln an dem vorliegenden Versuchsmaterial von Luther und Weigert[2]) über die Photopolymerisation des Anthracens geprüft und an ihm bestätigt gefunden. Ich habe nunmehr einige Versuche über Anthracen von dem früher entwickelten Gesichtspunkte aus angestellt, die ich hier mitteilen möchte; ausserdem soll mit ihrer Hilfe sowie mit Hilfe der Versuche von Luther und Weigert die Theorie weiter ausgebaut werden.

I. Versuche.

Da in den früher entwickelten Formeln[3]) der osmotische Druck des Anthracens auftritt und zu seiner Berechnung die Gasgesetze angewandt wurden[4]), wobei deren Gültigkeit bis zu ziemlich hohen Konzentrationen (bis zu 0·3-norm. Anthracenlösung)[5]) vorausgesetzt worden war, so ist es wünschenswert, sich von der Anwendbarkeit derselben in dem in Frage stehenden Konzentrationsgebiete zu überzeugen, also Molekulargewichtsbestimmungen des Anthracens in dem in Betracht kommenden Lösungsmittel, Phenetol, vorzunehmen. Für niedrigere Konzentrationen haben bereits Orndorff und Cameron[6]) Molekulargewichte

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **62**, 454 (1908).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **51**, 297 (1905); **53**, 385 (1905).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chem. **62**, 456 ff. (1908).
[4]) Byk, loc. cit. S. 457.
[5]) Byk, loc. cit. S. 467.
[6]) Amer. Chem. Journ. **17**, 528 (1895).

von Anthracen in Phenetol nach der Siedemethode bestimmt. Sie fanden bis zu einer Konzentration von 1000 ccm Phenetol + 64·8 Millimole Anthracen aufwärts das Molekulargewicht normal. Diese Versuche habe ich für höhere Konzentrationen ebenfalls nach dem Siedeverfahren unter Benutzung des Apparates mit Dampfmantel aus Porzellan[1]) ergänzt. Es ergab sich:

Eingewogene Menge Lösungsmittel in g	g Anthracen	Beobachtete Siedepunkts-erhöhung	Beobachtetes Molekular-gewicht	Barometerstand		Konzentration
				b. Sieden d. Lösungs-mittels	b. Sieden d. Lösung	
20·82	0·200	0·238	180	742·6	742·1	44·7 Millimole Anthracen auf 1 l Phenetol
„	0·783	0·903	200	742·6	742·0	174·8 „ „ „ „ „
„	1·166	1·421	188	742·6	741·5	260·3 „ „ „ „ „
20·43	0·184	0·199	214	755·3	755·1	41·9 „ „ „ „ „
„	0·412	0·537	203	755·3	756·1	93·8 „ „ „ „ „
„	1·616	2·139	190	755·3	756·6	367·7 „ „ „ „ „
20·75	0·205	0·314	154	751·1	751·0	45·9 „ „ „ „ „
„	0·630	0·822	181	751·1	750·9	141·1 „ „ „ „ „
„	1·327	1·656	192	751·1	751·1	297·3 „ „ „ „ „
20·37	0·990	1·087	213	749·2	748·3	226·0 „ „ „ „ „

Nach aufsteigenden Konzentrationen geordnet, hat man die Molekulargewichte:

Konzentrationen in Millimolen per 1 l Lösungsmittel	41·9	44·7	45·9	93·8	141·1
Molekulargewicht	214	180	154	203	181
		183 (Mittel aus 214, 180, 154)			
Konzentrationen in Millimolen per 1 l Lösungsmittel	174·8	226·0	260·3	297·3	367·7
Molekulargewicht	200	213	188	192	190

Die Molekulargewichte zeigen, wie man sieht, mit wachsender Konzentration keinen Gang. Der Mittelwert 192 weicht noch nicht um 10% vom theoretischen 178 ab, bleibt also innerhalb der Fehlergrenzen der Methode. Die Werte liegen indes, trotzdem sie sich innerhalb der Fehlergrenzen halten, überwiegend auf einer Seite des theoretischen Wertes. An dem Betrage der unabhängig von Orndorff und Cameron[2]) zu 49·3 und Luther und Weigert[3]) zu 50 übereinstimmend gefundenen Siedekonstante ist kaum zu zweifeln. Man könnte daran denken, dass das Anthracen durch Liegen am Licht sich mit einer Schicht von Dianthracen überzogen habe[4]), die das scheinbare Molekulargewicht erhöhen

[1]) Beckmann, Zeitschr. f. physik. Chem. 15, 664 (1894).

[2]) Amer. Chem. Journ. 17, 528 (1895).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chem. 51, 300 (1905).

[4]) Luther und Weigert, Zeitschr. f. physik. Chem. 51, 300 (1905).

könnte. Doch ergab ein Versuch, bei welchem 0·60 g Anthracen bei 110° verdampft wurden, unter welchen Umständen das Dianthracen quantitativ zurückbleibt[1]), nur einen kaum wägbaren Rückstand von 0·0004 g, so dass diese Erklärung für die beobachtete einseitige Abweichung versagt. Hier scheint also noch ein unbekannter Umstand eine Rolle zu spielen. Doch ist dies für die vorliegende Frage ohne Bedeutung, da, worauf es ankommt, kein Gang der Molekulargewichte mit der Konzentration vorhanden ist.

II. Notwendigkeit einer elektrochemischen Ergänzung der thermodynamischen Formeln.

In einer Mitteilung[2]): „Zur thermodynamischen Behandlung photochemischer Prozesse", nimmt Herr Weigert zu der von mir vorgeschlagenen theoretischen Darstellung des Versuchsmaterials über die Photopolymerisation des Anthracens Stellung. Weigert lässt nunmehr die zur Erklärung der Erscheinungen früher von ihm und Luther gemachte Annahme von Zwischenkörpern[3]) bei der Reaktion fallen und akzeptiert die Grundannahme von der Proportionalität der eingestrahlten und der chemisch ausgenutzten Energie, sowie meine thermodynamischen Grundformeln. Er leitete sie aus der genannten Grundannahme nochmals ab[4]). Er meint weiter[5]), durch neue Versuche zeigen zu können, dass sich aus meinen thermodynamischen Formeln für Toluol als Lösungsmittel und einen Temperaturbereich von 44° die nach beliebigen Zeiten gebildete Menge Dianthracen quantitativ berechnen lässt. Auch hat er den Ausnutzungsfaktor der strahlenden Energie im Sinne der Ausführungen von S. 465 meiner oben (S. 1) erwähnten Arbeit bestimmt und den bemerkenswert hohen Betrag von 4·5% dafür gefunden[6]). Er geht indes auch für das von früher her vorliegende Versuchsmaterial in der Anwendung des rein thermodynamischen Teiles meiner Theorie weiter, als ich das getan hatte, worin ich ihm freilich nicht zustimmen kann. Er meint nämlich, dass man mit ihm allein auskommen könne, und dass die im zweiten Teile meiner Arbeit durchgeführte elektrochemische Ergänzung[7]) der Betrachtungsweise (Annahme von Joule-

[1]) Luther und Weigert, Zeitschr. f. physik. Chem. 51, 301 (1905).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 63, 458 (1908).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chem. 53, 409 (1905).

[4]) Bezüglich des Nachweises der Identität seiner thermodynamischen Behandlungsweise mit der meinigen, früher gegebenen, siehe Ber. d. d. chem. Ges. 42, 1146 (1909).

[5]) Ber. d. d. chem. Ges. 42, 850 (1909).

[6]) Ber. d. d. chem. Ges. 42, 861 (1909).

[7]) Zeitschr. f. physik. Chem. 62, 475 (1908).

scher Wärme) überflüssig sei. Ich möchte nun zu zeigen suchen, dass diese Erweiterung in der Tat zur vollständigen Deutung des früher von mir berechneten Versuchsmaterials erforderlich ist. Man kann sie aber auch, wie nachgewiesen werden soll, nicht entbehren, wenn man meine Formeln, wie dies Herr Weigert bei der Berechnung von Konstanten aus der von ihm als (3)[1]) bezeichneten Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit tut, bezüglich des Versuchsmaterials nach einer Richtung hin verfolgt, nach welcher ich sie bisher nicht ausgearbeitet hatte.

Der Ausgangspunkt meiner thermodynamischen Darstellung[2]) war der Satz, dass ein konstanter Bruchteil αE_A (Weigert bezeichnet diesen Ausdruck mit $\frac{\delta E}{\delta t}$) der von der lichtempfindlichen Substanz absorbierten Energie E_A zur Arbeitsleistung gegen die im Dunklen freiwillig vor sich gehende Gegenreaktion (Depolymerisation des Anthracens) verwandt werden soll. Der für eine angenäherte Darstellung der Erscheinungen zunächst als konstant angesehene Faktor α wurde dann weiterhin[3]) als Funktion der Konzentration und Temperatur aufgefasst, wobei er mit abnehmenden Werten dieser beiden Grössen abnehmen sollte; da nämlich Herabsetzung dieser beiden das elektrische Leitvermögen vermindert, so würde so ein wachsender Bruchteil der Energie als Joulesche Wärme der Ausnutzung durch den chemischen Prozess entzogen werden.

In der Theorie tritt ausser dem zunächst unbekannten Werte von αE_A noch die unbekannte Grösse ε auf, die Arbeit, welche erforderlich ist, um 2 Grammole Anthracen von der Konzentration 1 Grammol in 1 ccm überzuführen in 1 Grammol Dianthracen der Konzentration von ebenfalls 1 Grammol in 1 ccm. Weigert führt statt dessen in nur formal davon verschiedener Weise eine Gleichgewichtskonstante K durch die Substitution ein; $\varepsilon = -RT\ln K = -RT\ln\left(\frac{D_0}{A_0^2}\right)$.

Die beiden unbekannten Grössen sind im Gleichgewicht durch die Beziehung[4]) verbunden:

$$kDV\left(\varepsilon + RT\ln\frac{D}{A^2}\right) = \alpha E_A{}^{5)}. \tag{1}$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 63, 461 (1908).

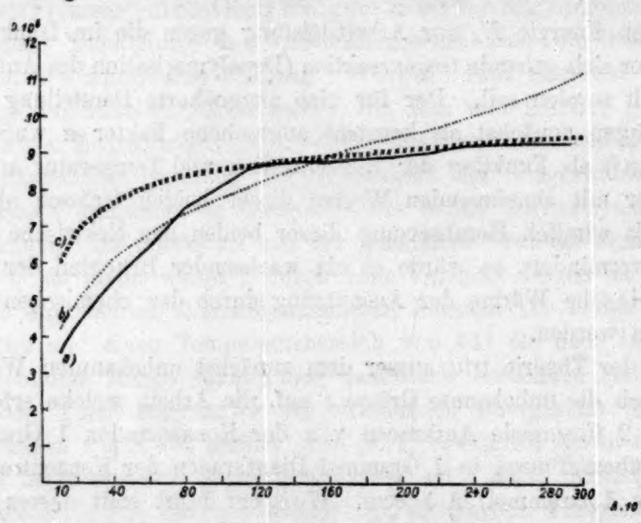
[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 62, 456 (1908).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chem. 62, 481 (1908).

[4]) Byk, Zeitschr. f. physik. Chem. 62, 459 (1908).

[5]) k Konstante des Dunkelgleichgewichts, V Gesamtvolumen, R Gaskonstante T absolute Temperatur, D und A Konzentrationen des Dianthracens, resp. des Anthracens.

Je zwei korrespondierende Anthracen- und Dianthracenkonzentrationen einer Versuchsreihe über das Gleichgewicht bei konstanter Temperatur und Belichtungsintensität in seiner Abhängigkeit von der Anthracenkonzentration waren von mir zur Auswertung der Konstanten αE_A und ε benutzt worden[1]. Dabei musste ich, weil bei niedern Konzentrationen nach der zugrunde gelegten Anschauung die Joulesche Wärme die grösste Rolle spielt, zwei hohe Anthracenkonzentrationen (120 und 240 Millimole Anthracen im Liter) wählen. Für niedrige Konzentrationen des Anthracens blieben dann die gefundenen Gleichgewichtskonzentrationen des Dianthracens hinter den berechneten zurück, was von dem entwickelten Standpunkte aus so gedeutet wurde, dass hier die Ausnutzung des Lichtes zu chemischen Zwecken eine schlechtere sei.



Weigert berechnet im Gegensatz hierzu die Konstanten nach Gleichung (1) aus Wertepaaren, die sich auf niedrige Anthracenkonzentrationen beziehen[2], und findet dann, dass sich die Kurve, welche die Abhängigkeit der D von den A darstellt, für höhere Konzentrationen der Erfahrung nur mangelhaft anschliesst[3]. Die berechnete Kurve steigt schneller an als die gefundene. Die Abweichung wird von ihm darauf zurückgeführt, dass für die hohen Anthracenkonzentrationen die einfachen Gesetze des osmotischen Druckes, die den ganzen Betrachtungen zugrunde liegen, nicht mehr gelten sollen.

[1] Loc. cit. p. 460.
[2] Zeitschr. f. physik. Chemie 63, 463 (1908).
[3] Loc. cit. p. 465.

Die Figur auf S. 68 zeigt unter *a* die gefundene, unter *b* die mit den Weigertschen, unter *c* die mit den Bykschen Konstanten berechnete Kurve. Alle drei Kurven beziehen sich auf die Bedingungen von Weigerts Tabelle 2[1]). Die höchste Anthracenkonzentration von 300 Millimolen im Liter[2]) hat Herr Weigert beim Vergleich der gefundenen und von ihm berechneten Werte nicht in Betracht gezogen, so dass die maximale Abweichung der gefundenen Werte gegen seine Theorie beträchtlich grösser ist, als sie nach seinen Ausführungen zunächst erscheint[3]). Ich stelle die Abweichungen beider berechneten Kurven gegen die gefundene zusammen:

$A.10^6$	10	20	40	80	120	160	240	300
[D ber. — D gef.] . 10^6 nach *Weigert*	+0·6	+0·7	+0·6	—0·2	—0·5	+0·2	+0·8	+1·9
[D ber. — D gef.] . 10^6 nach *Byk*	+2·4	+2·5	+2·1	+0·8	0	+0·2	0	+0·2

Danach ist der rein experimentelle Anschluss der von Weigert berechneten Kurve kaum besser als der der von mir berechneten. Der Sinn, in dem die wahren von den nach den Gasgesetzen berechneten Werten des osmotischen Druckes abweichen müssten, um die erwähnte Erklärung von Weigert als zulässig erscheinen zu lassen, ist der, dass bei höhern Konzentrationen die osmotischen Drucke des Anthracens merklich abnehmen müssten. In diesem Falle würde nämlich die zur Erzeugung eines Grammols Dianthracen bei höhern Konzentrationen erforderliche Arbeit grösser sein, als sie sich unter Zugrundelegung der aus niedrigen Anthracenkonzentrationen ermittelten Werte der Konstanten berechnen würde. Man könnte dann bei der gleichen Anthracenmenge kleinere Werte von D erhalten, als die nach Weigert berechnete Kurve *b* der Figur angibt. Eine Abweichung der osmotischen Drucke von den Gasgesetzen in diesem Sinne ist von vornherein unwahrscheinlich. Denn in konzentrierten Lösungen tritt im Gegenteil im allgemeinen eine Vermehrung des osmotischen Druckes gegenüber dem normalen, also eine Verminderung des scheinbaren Molekulargewichts ein[4]). In der Tat findet aber, wie aus den oben[5]) angegebenen Versuchen hervorgeht, überhaupt kein Gang des Molekulargewichts mit der Konzentration statt. Also die für seine Abweichung am obern Teile der Kurve von Weigert angegebene Erklärungsweise ist unzulässig, während die meinige

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 465 (1908).
[2]) Siehe Luther und Weigert, Zeitschr. f. physik. Chemie **53**, 386 (1905).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 465 (1908).
[4]) Siehe Callendar, Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 658 (1908).
[5]) Seite 65.

bei etwa gleicher experimenteller Abweichung keiner Experimentaltatsache widerspricht und überdies den Vorteil bietet, dass eine Reihe von seiten Weigerts überhaupt nicht in Betracht gezogener Tatsachen[1]) zugleich ihre Erklärung finden.

Weigert erhält[2]) für seine Normalbedingungen der Bestrahlung[3]) bei seiner Berechnungsweise der Kurve das Konstantenpaar: $\log K = 0{\cdot}15$, $\frac{\delta E}{\delta t} = 6{\cdot}5 . 10^{-5} \frac{\text{g-kal.}}{\text{sec.}}$. Bei meiner Berechnungsweise ergibt sich für Weigerts Normalbedingungen der Bestrahlung[4]): $\log K = -8{\cdot}7$, $\frac{\delta E}{\delta t} = 40 . 10^{-5} \frac{\text{g-kal.}}{\text{sec.}}$. Beide Wertepaare erscheinen nach den vorangehenden Ausführungen mindestens als gleichberechtigt.

Weigert berechnet nun weiter[5]) den Ausnutzungsfaktor für eine Reihe verschiedener Temperaturen und für verschiedene Lösungsmittel, sowohl aus Gleichgewichtsmessungen, wie oben erwähnt, wie auch aus Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit. Er findet diesen Faktor in einem grossen Temperaturintervall praktisch konstant und schliesst speziell hieraus auf die Möglichkeit der rein thermodynamischen Darstellung der Resultate. Dazu ist zunächst zu bemerken, dass für die Temperatur von 167° sein aus Gleichgewichtsversuchen berechneter Wert des Ausnutzungsfaktors nach den obigen Ausführungen doch recht zweifelhaft erscheint, und dass, wenn man den meinigen, an sich wohl mindestens ebenso berechtigten Wert einsetzt, der Ausnutzungsfaktor[6]) auf etwa das Sechsfache ansteigt. Man kann ihn für diese Temperatur aber nicht nur aus den Gleichgewichten, sondern auch aus den Reaktionsgeschwindigkeiten berechnen und so eine Kontrolle ermöglichen. Dabei ist jetzt nicht die nur für niedrige Temperaturen gültige, abgekürzte Formel[7]), sondern die vollständige[8]) anzuwenden. Diese ergibt bei Benutzung des Versuchspaares 72, 73[9]): $\log K = -8{\cdot}9$,

---

[1]) Siehe unten S. 75. [2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 465 (1908).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 462 (1908).

[4]) Herr Weigert vergleicht (Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 463) mit seinem Wert von $\frac{\delta E}{\delta t}$ den meinigen von $\alpha E_A = 1{\cdot}31 . 10^4 \frac{\text{Erg}}{\text{sec.}} = 31 . 10^{-5} \frac{\text{g-kal.}}{\text{sec.}}$ (s. Byk, Zeitschr. f. physik. Chemie **62**, 465 (1908)); das erscheint nicht zulässig, da er sich auf andere Normalbedingungen der Bestrahlung bezieht (Byk, loc. cit. p. 462).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 463 (1908).

[6]) Diese Grösse hat die Dimension eines Effekts, und die Bezeichnung Ausnutzungsfaktor, welche eine reine Zahl (Verhältniszahl) andeutet, ist daher nicht ganz zweckmässig.

[7]) Weigert, Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 461 (1908).

[8]) Zeitschr. f. physik. Chemie **62**, 458 (1908).

[9]) Luther und Weigert, Zeitschr. f. physik. Chemie **51**, 319 (1905).

$\frac{\delta E}{\delta t} = 28.10^{-5} \frac{\text{g-kal.}}{\text{sec.}}$. $\frac{\delta E}{\delta t}$ ist also auch hier wesentlich grösser als der von Weigert angenommene Wert. Auch $\log K$ nimmt merklich den von mir nach den Gleichgewichtsversuchen angenommenen Betrag an: $\log K = -8{\cdot}9$ (Reaktionsgeschwindigkeit bei 167°); $\log K = -8{\cdot}7$ (Gleichgewicht bei 167°, berechnet nach Byk); $\log K = +0{\cdot}15$ (Gleichgewicht bei 167°, berechnet nach Weigert). Nun liegt es aber nahe, die Beträge des Ausnutzungsfaktors zunächst an Versuchen bei verschiedenen Temperaturen in einem und demselben, und zwar dem am besten studierten Lösungsmittel, Phenetol, zu prüfen, wobei jedenfalls der reine Temperatureinfluss leichter zu übersehen sein wird als bei gleichzeitiger Variation des Lösungsmittels. Solche Versuchsreihen liegen in der Tat vor[1]). Sie seien samt den sich ergebenden Werten beider Konstanten in folgender Tabelle zusammengestellt:

Nr.[2]) der Versuche	Lösungsmittel	Temperatur	$D.10^6$ [3])	$A.10^6$ [3])	$\log K$	$\frac{\delta E}{\delta t}$ [4])	Benutzte Formel
72 73	Phenetol	167·5°	1·0 1·2	44·1 91·3	−8·94	$27{\cdot}7.10^{-5} \frac{\text{g-kal.}}{\text{sec.}}$	Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit[6])
74 75	Phenetol	160·5	0·8 1·1	44·2 91·1	+0·12	$4{\cdot}4.10^{-5} \frac{\text{g-kal.}}{\text{sec.}}$	
76 77	Phenetol	154·5	0·6 1·0	45·9 91·5	+1·21	$1{\cdot}7.10^{-5} \frac{\text{g-kal.}}{\text{sec.}}$	
entnommen aus den hohen Anthracenwerten der $A-D$-Kurve[5])	Phenetol	167·5	9·01 9·62	120 240	−8·69	$40{\cdot}0.10^{-5} \frac{\text{g-kal.}}{\text{ec.}}$	Gleichung f. das Gleichgewicht[7])

[1]) Luther und Weigert, Zeitschr. f. physik. Chemie **51**, 319 (1905).

[2]) Die Ziffern beziehen sich auf die Angaben von Luther und Weigert, Zeitschr. f. physik. Chemie **51**, 319 (1905).

[3]) D und A bedeuten die mittlere Dianthracen-, resp. Anthracenkonzentration während des Versuches in Molen pro ccm. Bei dem Gleichgewichtsversuche bezeichnen sie natürlich die dauernd vorhandene Konzentration.

[4]) Bezogen auf Weigerts Normalbedingungen der Bestrahlung, Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 462 (1908).

[5]) Siehe Byk, Zeitschr. f. physik. Chemie **62**, 462 (1908), sowie Luther und Weigert, Zeitschr. f. physik. Chemie **53**, 386 (1905).

[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **62**, 458 (1908), Gleichung (1):

$$\frac{dD}{dt} = \frac{\alpha E_A}{V\left(\varepsilon + RT \ln \frac{D}{A^2}\right)} - kD.$$

[7]) Zeitschr. f. physik. Chemie **62**, 459 (1908), Gleichung (2):

$$kDV\left(\varepsilon + RT \ln \left[\frac{D}{A^2}\right]\right) = \alpha E_A.$$

Die Tabelle zeigt also, sofern man nach Weigerts rein thermodynamischer Anschauungsweise die berechneten Werte von $\log K$ als die wahren annimmt, im Sinne meiner Anschauung entgegen der von Weigert vertretenen eine starke Abnahme des Ausnutzungsfaktors mit der Temperatur an.

Im Anschluss an die von ihm berechneten Werte von $\log K$ hatte Weigert versucht[1]), sich mit dem Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit abzufinden. Aus seinen Werten von $\log K$ für verschiedene Temperaturen geht, so meint er, hervor, dass sich das Gleichgewicht mit wachsender Temperatur etwas zugunsten des Dianthracens verschiebe. Diese Gleichgewichtsverschiebung soll möglicherweise genügen, „um den geringen positiven Temperaturkoeffizienten der Dianthracenbildung in Phenetol zwischen 154 und 167° rein thermodynamisch zu erklären".

Bei direkter Berechnung der Werte von $\log K$ für 154·5, 160·5 und 167·5° stellt sich aber (siehe die Tabelle auf S. 71) heraus, dass die Änderung von $\log K = \log \frac{D_0}{A_0^2}$ mit der Temperatur gerade das entgegengesetzte Vorzeichen besitzt, wie einer Verschiebung zugunsten des Dianthracens mit wachsender Temperatur entsprechen würde, dass also von einer rein thermodynamischen Erklärung des Temperaturkoeffizienten hier somit keine Rede sein kann. Dass eine rein thermodynamische Interpretation der Veränderung von $\log K$ mit der Temperatur überhaupt unmöglich ist, geht aus der Betrachtung der Wärmetönung der Reaktion hervor. Man kann nach der Gleichung der Reaktionsisochore aus der Gleichgewichtsverschiebung mit der Temperatur die Umwandlungswärme berechnen und findet die bei Bildung eines Grammoleküls Dianthracen sich entwickelnde Wärme zu 674000 g-kal., d. h. zu 1890 g-kal. bei Bildung von 1 g Dianthracen. Das bedeutet aber, da die Verbrennungswärme des Dianthracens 9500 $\frac{\text{g-kal.}}{\text{g}}$ beträgt[2]), dass die Verbrennungswärme des Anthracens um etwa 20% grösser sein müsste als die des Dianthracens, während diese beiden nach Weigert selbst einander innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler gleich sind[3]).

Also die rein thermodynamische Auffassung, wie Herr Weigert sie vertritt, kann weder von der Temperaturabhängigkeit von $\log K$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 464 (1908).

[2]) Weigert, Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 464 (1908).

[3]) Weigert, loc. cit.

noch von derjenigen von αE_A, resp. $\frac{\delta E}{\delta t}$ Rechenschaft geben. Wie findet sich nun die elektrochemische Ergänzung mit diesem neuen Material ab? Das Verhalten von $\frac{\delta E}{\delta t}$ ist das erwartete (Verminderung des Wertes mit abnehmender Temperatur wegen Erhöhung des elektrischen Widerstandes). Die Veränderlichkeit von log K können wir schon wegen der Unvereinbarkeit mit den Wärmetönungen nicht als reell ansehen[1]). Die genaue Betrachtung der Berechnungsweise dieser Konstante zeigt aber, dass, falls die Joulesche Wärme eine erhebliche Rolle spielt, die Berechnung gar nicht die wirklichen Werte von log K ergibt, sondern dass diese in bestimmter, leicht zu übersehender Weise von den zunächst ermittelten abweichen müssen.

Zur Berechnung von log K haben wir die Gleichung[2]) für die Reaktionsgeschwindigkeit auf ein bestimmtes Versuchspaar anzuwenden, wobei sich dann die Formel folgendermassen darstellt:

$$\log K\left[\frac{\alpha_1 E_{A_1}}{\alpha_2 E_{A_2}} - \frac{V_1 T_1}{V_2 T_2}\,\frac{(c_1 + k_1 D_1)}{(c_2 + k_2 D_2)}\right] = \frac{\alpha_1 E_{A_1}}{\alpha_2 E_{A_2}}\left[\log \underline{D}_2 - 2\log \underline{A}_2 + 6\right]$$

$$-\left[\frac{(c_1 + k_1 D_1)}{(c_2 + k_2 D_2)}\cdot\frac{V_1 T_1}{V_2 T_2}\right]\left[\log \underline{D}_1 - 2\log \underline{A}_1 + 6\right].$$

$\underline{D}$ und $\underline{A}$ bezeichnen wie früher[3]) die Konzentrationen in Millimolen pro Liter, $c = \frac{dD}{dt}$ die Reaktionsgeschwindigkeit. Setzen wir: $\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \beta$ und führen die Abkürzungen ein:

$$\frac{E_{A_1}}{E_{A_2}} = a; \quad \frac{V_1 T_1}{V_2 T_2}\cdot\frac{(c_1 + k_1 D_1)}{(c_2 + k_2 D_2)} = b;$$

$$\log \underline{D}_2 - 2\log \underline{A}_2 + 6 = c; \quad \log \underline{D}_1 - 2\log \underline{A}_1 + 6 = d,$$

so erhalten wir:

$$\log K\,[\beta a - b] = \beta a c - b d;$$

---

[1]) Die elektrochemische Auffassung fordert also nicht etwa (siehe hierzu Weigert, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1784 (1909)), dass das Dianthracen mit steigender Temperatur immer unbeständiger wird. Die Annahme, dass der Temperaturkoeffizient der freien Energie positiv sei (Zeitschr. f. physik. Chemie **62**, 484 (1908)), war lediglich eine auf das Verhalten der Wärmetönungen von Photopolymerisationen gegründete Vermutung, die an sich mit der elektrochemischen Auffassung nichts zu tun hat. (Anmerkung bei der Korrektur.)

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **62**, 458 (1908). Gleichung (1).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **62**, 467 (1908).

$$\log K = \frac{\beta a c - b d}{\beta a - b}.$$

Spielt die Joulesche Wärme eine Rolle, so ist a_1 im allgemeinen von a_2 verschieden, also $\beta \gtrless 1$. Für zwei verschiedene Konzentrationen bei gleicher Temperatur wächst der Ausnutzungsfaktor mit zunehmender Konzentration; also ist $\beta < 1$, wenn sich der Index 1 auf die niedrigere, der Index 2 auf die höhere Konzentration bezieht. Das ist der Fall bei der Berechnung von $\log K$ aus den drei Versuchspaaren der Tabelle auf S. 71. Trotzdem hatten wir hier a konstant, d. h. $\beta = 1$ gesetzt. Um zu übersehen, wie das auf den Wert von $\log K$ wirkt, müssen wir dessen Wert nach β differentiieren:

$$\frac{d \log K}{d\beta} = \frac{ab(d-c)}{(\beta a - b)^2}.$$

a, b und $(\beta a - b)^2$ sind wesentlich positiv. Die Entscheidung über das Vorzeichen des Differentialquotienten hängt also von dem Vorzeichen von $d - c$ ab.

$$d - c = \log \overline{D_1} - 2 \log \overline{A_1} - \log \overline{D_2} + 2 \log \overline{A_2}$$

$$= \log \left[\frac{\overline{D_1}}{\overline{D_2}} \cdot \frac{\overline{A_2^2}}{\overline{A_1^2}} \right].$$

Für das Versuchspaar 72·73 ist $d - c = +0{\cdot}553$,
" " " 74·75 " $d - c = +0{\cdot}490$,
" " " 76·77 " $d - c = +0{\cdot}378$.

Es ist übrigens auch plausibel, dass allgemein $\frac{\overline{D_1}}{\overline{A_1^2}} > \frac{\overline{D_2}}{\overline{A_2^2}}$, somit auch $\log \left[\frac{\overline{D_1}}{\overline{D_2}} \cdot \frac{\overline{A_2^2}}{\overline{A_1^2}} \right] > 0$ wird, weil die Reaktion der Dianthracenbildung im Lichte eine solche ist, die sich in bezug auf das Anthracen von einer wesentlich niedrigern Ordnung als der zweiten darstellt[1]).

Da somit das Vorzeichen aller Faktoren von $\frac{d \log K}{d\beta}$ positiv ist, so ist dieser Differentialquotient > 0. Nimmt also β zu, so muss auch $\log K$ zunehmen. Also müsste unsere Berechnungsweise, bei welcher wir β fälschlich den Wert 1 statt eines in Wahrheit kleinern Wertes erteilten, einen zu grossen Wert von $\log K$ geliefert haben. Das ist

[1]) Luther und Weigert, Zeitschr. f. physik. Chemie 51, 319, Tabelle 11.

aber in so stärkerem Masse der Fall, eine je grössere Rolle die Joulesche Wärme spielt, d. h. auf je niedrigere Temperaturen sich die Versuche beziehen. Also muss nach der elektrochemischen Auffassung der ausgerechnete Wert von log K, sofern seine eigene Temperaturempfindlichkeit keine das Vorzeichen entscheidende Rolle spielt, mit abnehmender Temperatur steigen. Das ist, wie die Tabelle auf S. 71 zeigt, in der Tat der Fall und war ja dasjenige, was wir ableiten wollten, und was rein thermodynamisch angesichts der Werte der Wärmetönungen nicht verständlich ist.

Weigert weist darauf hin[1]), dass alle seine Versuche mit grossen Beobachtungsfehlern wegen der unvermeidlichen Schwankungen der Bogenlampe und anderer experimenteller Schwierigkeiten behaftet seien. Ich habe deshalb in einem speziellen Falle ausgerechnet, wie gross die Versuchsfehler sein müssten, damit sich der Ausnutzungsfaktor im Sinne der rein thermodynamischen Auffassung als konstant herausstellen könnte. Da die gebildete Dianthracenmenge in erster Annäherung der Helligkeit der Lampe proportional ist[2]), so müsste, um die Abweichungen des Ausnutzungsfaktors zwischen 154° und 167° zu erklären, die Lampe im einen Falle $\frac{27\cdot7}{1\cdot7} = 16$ mal so hell gebrannt haben wie im andern. Das müsste der Fall sein, trotzdem die Versuchsdauer eine volle Stunde betrug, und sich die Schwankungen doch im Laufe der Zeit einigermassen ausglichen.

Die rein thermodynamische Annahme der Konstanz des Ausnutzungsfaktors befindet sich also für Phenetol als Lösungsmittel im Widerspruch mit der Art der Abhängigkeit des photochemischen Gleichgewichtes von der Konzentration und der photochemischen Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur[3]). Im letztern Falle führt sie gleichzeitig zu unmöglichen Daten für die Verbrennungswärmen. Sie bleibt ausserdem zunächst einmal Rechenschaft schuldig über die folgenden von der thermodynamisch-elektrochemischen Theorie gedeuteten[4]) Erscheinungen: 1. die Grössenordnung des Temperaturkoeffizienten der

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 465 (1908).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **51**, 318 (1905).

[3]) Wenn man gleichzeitig Temperatur und Lösungsmittel variiert, so darf man nicht mehr, wie Weigert dies tut (Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1786 (1909) vom elektrochemischen Standpunkte aus fordern, dass bei niederer Temperatur der Einfluss der Jouleschen Wärme stärker hervortreten müsste. Denn man kann dabei nicht die Wirkungen der Variation beider Umstände voneinander trennen. (Zusatz bei der Korrektur.)

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **62**, 481 (1908).

photochemischen Reaktionsgeschwindigkeit, 2. die Abhängigkeit dieses Temperaturkoeffizienten von der Anthracenkonzentration und der Temperatur selbst, 3. die Abhängigkeit der Reaktionsordnung von der Temperatur.

Herr Weigert meint[1]), dass die thermodynamische, elektrochemisch ergänzte Theorie nicht mehr leistet als die von ihm jetzt aufgegebene Annahme von Zwischenkörpern. Gleichzeitig stellt er die erwähnte Benutzung der Jouleschen Wärme als unbewiesene Hypothese auf die gleiche Stufe wie die der Zwischenkörper. In der Tat aber gibt die thermodynamisch-elektrochemische Theorie von folgenden Tatsachen Rechenschaft, die von der Zwischenkörperhypothese überhaupt nicht behandelt werden: 1. von der Grössenordnung des Temperaturkoeffizienten der photochemischen Reaktionsgeschwindigkeit, 2. von der Abhängigkeit dieses Temperaturkoeffizienten von der Anthracenkonzentration und der Temperatur selbst. Es treten weiterhin in der Zwischenkörpertheorie[2]) wie auch bei dem thermodynamisch-elektrochemischen Ansatz[3]) je zwei Konstanten auf. Während aber dieselben im letztern Falle durch ihre physikalische Bedeutung kontrolliert werden konnten[3]), ist dies im ersten Falle nicht geschehen. Die Hypothese der Jouleschen Wärme hat auch insofern einen ganz andern Charakter wie die der Zwischenkörper, als sie nur zur Ergänzung des thermodynamischen Ansatzes erforderlich ist, der seinerseits die Erscheinungen in den Hauptzügen bereits darstellt; die Annahme der Zwischenkörper dagegen ist auch zur Darstellung der Grunderscheinungen, z. B. des praktisch asymptotischen Verlaufes der Kurve, welche die Abhängigkeit der Dianthracen- von der Anthracenkonzentration im Gleichgewicht repräsentiert[4]), erforderlich. Ich habe auch nicht, wie Herr Weigert meint[5]), eine Joulesche Wärme und atomistische Vorstellungen eingeführt, sondern die letztern dienen, wie ausdrücklich hervorgehoben[6]), nur zur Veranschaulichung des Wesens der Jouleschen Wärme, sind aber nicht etwa als weitere Zusatzhypothese zu derselben zu betrachten.

Zusammenfassung.

Es wurden hier, wie zusammenfassend bemerkt sei, Molekulargewichtsbestimmungen von Anthracen in Phenetol mitgeteilt, die zum

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 63, 458 (1908).
[2]) Luther und Weigert, Zeitschr. f. physik. Chemie 53, 410 (1905).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie 62, 460 (1908).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie 53, 417 (1905).
[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie 63, 459 (1908).
[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie 62, 476 (1908).

Nachweis der Gültigkeit der Voraussetzungen einer früher vom Verfasser entwickelten thermodynamisch-elektrochemischen Theorie der umkehrbaren photochemischen Prozesse[1]) angestellt worden sind. Es erweist sich angesichts des vorliegenden Versuchsmaterials als unmöglich, auf die elektrochemische Ergänzung der thermodynamischen Grundformeln zu verzichten. Es wurde die Stellung der Theorie gegenüber der nunmehr von Weigert aufgegebenen Annahme von Zwischenkörpern bei der Photopolymerisation des Anthracens präzisiert.

Die in dieser Arbeit angegebenen Versuche wurden im Physikalisch-Chemischen Laboratorium der Universität Berlin ausgeführt. Der Jagorstiftung sage ich für die Gewährung von Mitteln meinen besten Dank.

[1]) Herr Weigert meint (Zeitschr. f. physik. Chemie 63, 459 (1908)), dass überhaupt noch nicht die Zeit für eine allgemeine Theorie der photochemischen Erscheinungen gekommen sei. In wie hohem Grade subjektiv derartige Anschauungen sind, kann man z. B. daraus ersehen, dass neuerdings, während Weigert selbst eine Theorie der katalytischen Lichtwirkung gegeben hat (Ann. d. Phys. [4] 24, 243 (1907)), Plotnikow (Zeitschr. f. physik. Chemie 64, 227 (1908)), die Ansicht ausspricht, es sei für eine Theorie der photokatalytischen Reaktionen noch zu früh.

Institut für theoretische Physik der Universität Berlin.
März 1909.

Thermochemische Untersuchungen der organischen Verbindungen.

Zweite Mitteilung. Die aromatische Reihe.

Von

W. Swientoslawski.

(Eingegangen am 4. 3. 09.)

In der ersten Mitteilung[1]) haben wir erwiesen, dass die grosse Mannigfaltigkeit der zwischen drei Elementen C, H und O der Fettreihe zusammentreffenden Atombindungen auf zwei Arten der Bindung sich zurückführen lässt: Gesättigte Bindungen $(C-C)$, $(C-H)$, $(O-H)$ und $(C-O)$ (im Kohlendioxyd), die in allen Verbrennungsgleichungen konstant bleiben, und alle übrigen, die wir ungesättigte nennen, deren Bildungswärmen von dem Molekulargewicht und der Struktur abhängen.

Jetzt wollen wir die Verbrennungsgleichungen der aromatischen Reihe einer algebraischen Analyse unterwerfen, um damit auch hier die thermochemischen Charakteristiken ungesättigter Bindungen zu bestimmen. Wir bringen dem Leser in Erinnerung, dass, wenn wir die Bildungswärme der Atombindungen bezeichnen:

$(C-C) = y_1$; $(C=C) = y_2$; $(C\equiv C) = y_3$;
$(C-O) = z$ (in Kohlendioxyd);
$(C-O) = z_a$ (in Alkoholen und Säuren);
$(C-O) = z_e$ (in Äther und Ester);
$(O-H) = u$; $(O-O) = w$;
$(C-O) = z_1$ (in Aldehyden und Ketonen),

wir für die Verbrennungsgleichungen die Charakteristiken erhalten:

$$(2y_1 - y_2);\ (3y_1 - y_3);\ (z - z_a);\ (z - z_e);\ (z - z_1),$$

die den Grad der Sättigung einer ungesättigten Bindung bezeichnen. Denn wir bewiesen, dass der Zuwachs des Molekulargewichtes und die Atomstellung auf eine beständige Annäherung an die völlige Sättigung der Bindung hinwirken; d. h., dass mit dem Zuwachs des Molekulargewichtes:

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 65, (1909).

$$y_1 \quad \text{zu} \quad 2y_1 \quad \text{strebt}$$
$$y_2 \quad „ \quad 3y_3 \quad „$$
$$z_a, z_e, z_1 \quad „ \quad z \quad „ .$$

Wenn wir unsere Symbole zum Bezeichnen der Bildungswärme der Atombindungen wie oben einführen, dann erhalten wir aus den Verbrennungsgleichungen für Methan und Äthan zwei Ausdrücke:

$$(x + w - u - z) = A = -52{\cdot}89 \text{ Kal.}$$
$$y + w - 2z = B = -52{\cdot}59 \quad „ ,$$

die wir „thermochemische Charakteristiken" nennen werden, denn sie wiederholen sich in den Verbrennungsgleichungen so viele Male, als die analysierte Verbindung gesättigte Bindungen $(C - C)$ und $(C - H)$ enthält.

Die Zahl der gesättigten Bindungen $(C - C)$ in der aromatischen Reihe ist uns nicht bekannt, darum berechnen wir in der Tabelle 1 die Verbrennungsgleichungen so, als wenn der aromatische Kohlenwasserstoff eine maximale Zahl völlig gesättigter Bindungen $(C - C)$ enthielte. D. h., dass ein Kohlenwasserstoff C_a, H_b: $n = \frac{4a - b}{2}$ völlig gesättigte Kohlenstoffbindungen enthält.

Tabelle 1.

Name und Formel	B	K	A_t	Aut.	$A_{gas.}$	$A - B$	D
Benzol, C_6H_6	790·65	—	787·5	*St. K. La.*	787·5	— 3·15	3·90 Kal.
Toluol, C_7H_8	949·02	12·39	933·8	*St. Ro. H.*	946·2	— 2·80	4·60 „
Xylol, C_8H_{10}	1107·39	14·24	1084·30	„	1102·5	— 4·90	5·30 „
Mesitylen, C_9H_{12}	1265·76	16·99	1251·6	„	1268·6	+ 2·80	6·00 „
Tetramethylbenzol, $C_{40}H_{14}$	1424·13	22·48	1393·9	*St. K. La.*	1416·4	— 7·70	6·70 „
Pentamethylbenzol, $C_{11}H_{16}$	1582·50	26·56	1524·1	„	1580·7	— 1·80	7·40 „
Hexamethylbenzol, $C_{12}H_{18}$	1740·87	31·1	1712·2	„	1743·3	+ 2·40	8·10 „
Diphenyl, $C_{12}H_{10}$	1528·10	21·26	1494·3	„	1515·6	— 12·50	7·70 „
Diphenylmethan, $C_{13}H_{12}$	1686·5	35·10	1655·7	„	1690·8	+ 4·30	8·40 „
Triphenylmethan, $C_{19}H_{16}$	2423·90	53·20	2380·4	„	2433·6	+ 9·70	12·20 „
Triphenylbenzol, $C_{24}H_{18}$	3003·00	(64·70)	2938·3	„	—	—	15·10 „
Mehrkernige							
Naphtalin, $C_{10}H_8$	1264·60	24·50	1233·6	„	1258·1	— 6·50	5·30 „
			1237·50	*Fisch. Ht.*	1262·0	— 2·60	
Anthracen, $C_{14}H_{10}$	1738·50	(35·0)	1707·6	*B. u. V.*	—	—	8·80 „
			1694·3	*St. K. La.*	—	—	
Phenanthren, $C_{14}H_{10}$	1738·50	40·82	1692·0	*St. K. L.*	1732·8	— 5·70	8·80 „
			1699·0	*B. u. V.*	1738·8	+ 0·20	
Chrysen, $C_{18}H_{12}$	2212·40	(70·0)	2140·3	*St. K. La.*	—	—	11·40 „

Die oben angebrachten Buchstaben bedeuten: $B =$ Verbrennungswärme der Atombindungen $m = (C - H)$ und $n = (C - C)$. $A_t =$ Verbrennungswärme der flüssigen oder festen Körper. Aut. = Verfasser. $K =$ Korrektur für den gasförmigen Zustand. $A - B =$ den Unter-

schied zwischen beobachteter und berechneter Verbrennungswärme $(2y_1 - y_2)$. $(3y_1 - y_2)$, $(z - z_a)$, $(z - z_e)$, $(z - z_1)$, die Ausdrücke „der Sättigung“ der ungesättigten Bindungen. D = Fehlergrenze.

Tabelle 1 erweist, dass $A - B$ nur in zwei Fällen den Grenzfehler übersteigt. Daraus folgt, dass aromatische Kohlenwasserstoffe in der Tat eine maximale Zahl gesättigter Kohlenstoffbindungen enthalten. Die Wichtigkeit dieses Schlusses ist augenscheinlich: wir wissen nicht, was für Bindungen der Benzolkern enthält, und es ist unmöglich, diese Frage zu lösen; eine thermochemische Analyse aber macht es klar, dass die Dissociation eines Benzolkernes $9y + 6y$ Kalorien braucht, und diese Grösse von allen Hypothesen und metaphysischen Voraussetzungen unabhängig bleibt. Aus unserer Analyse ist es schon veröffentlicht worden, dass x und y in den Verbrennungsgleichungen des Methans und Äthans auch in diesem Falle identisch bleiben. Dies betrifft Benzol und andere aromatische Kohlenwasserstoffe, es ist aber interessant zu fragen, ob auch die Benzolderivate nur gesättigte Kohlenstoffbindungen enthalten. Wenn wir in allgemeiner Form diese Frage lösen wollen, können wir voraussetzen, dass in allen letztern Fällen eine innere Umbildung des Benzolkernes ganz möglich ist. Diese Voraussetzung stimmt mit unserer vorigen Formulierung des allgemeinen Gesetzes der Veränderlichkeit der Atombindungen gut überein. Doch müssen wir besonders hervorheben, dass diese Umbildung nur eine Richtung haben kann: die gesättigten Kohlenstoffbindungen des Benzolkernes können nur in ungesättigte übergehen. Dies folgt aus der Tatsache, dass wir einer Kohlenstoffbindung $(C - C)$, deren Bildungswärme grösser als y_1 ist, nie begegnen. Unten werden wir uns oftmals überzeugen, dass die Charakteristiken der ungesättigten Bindungen $(z - z_a)$, $(z - z_e)$, $(z - z_1)$ für die aromatische Reihe ein wenig grösser sind, als diejenigen der Fettreihe. Dies stimmt gut mit der Voraussetzung überein, dass das Gleichgewicht des Benzolkernes leicht zerstört werden kann.

Die sauerstoffhaltigen aromatischen Verbindungen geben keinen unmittelbaren Beweis, dass solch eine Zerstörung des Gleichgewichtes in Wirklichkeit entsteht, nur eine thermochemische Analyse der stickstoffhaltigen organischen Verbindungen wird uns dies erweisen. Um aber auch in dieser Behandlung klar zu machen, dass einige Umbildungen schon in der Klasse der Kohlenwasserstoffe möglich sind, wollen wir unten die Tabelle 2 anführen, die einige gesättigte cyklische Kohlenwasserstoffe des Typus $C_a H_{2a}$ mit drei ungesättigten Di- und Tetrahydrobenzol und Cyklohepten zusammenstellt.

Tabelle 2.

Name und Formel	B	K	A_t	Aut.	$A_{gas.}$	$A-B$	$(2y_1-y_2)$
Cyklohexan, C_6H_{12}	950·22	10·18	943·4	*Zub.*	953·60	+ 3·42	—
Hexahydrobenzol, C_6H_{12}	950·22	9·38	933·2	*St. K.*	941·60	— 8·60	—
Methylcyklohexan, C_7H_{14}	1108·59	11·92	1100·8	*Zub.*	1112·72	+ 4·13	—
Cykloheptan, C_7H_{14}	1108·59	13·04	1096·3	„	1109·14	+ 0·55	—
Dimethylcyklohexan, C_8H_{16}	1266·96	13·81	1248·1	„	1261·90	— 5·06	—
Tetrahydrobenzol, C_6H_{10}	897·03	11·18	892·0	*St. K.*	903·18	+ 6·13	+ 6·13
Cyklohepten, C_7H_{12}	1055·40	14·62	1052·7	*Zub.*	1067·32	+ 11·92	+ 11·92
Dihydrobenzol, C_6H_8	843·83	10·90	848·0	*St. K.*	858·90	+ 15·06	+ 7·53

Die Tabelle 2 beweist, dass auch die Naphtene zu den völlig gesättigten Kohlenwasserstoffen gehören. Was aber die drei letzten Kohlenwasserstoffe betrifft, so zeigen sie die Existenz ungesättigter Bindungen, die durch:

$(2y_1 - y_2) = 7·53$ Kal. für Dihydrobenzol
$(2y_1 - y_2) = 6·13$ „ „ Tetrahydrobenzol
$(2y_1 - y_2) = 11·92$ „ „ Cyklohepten

charakterisiert ist. Wenn wir aber die Charakteristik $(2y_1 - y_2) = 27·00$ Kal. für Äthylen in Erinnerung bringen, so sehen wir daraus, dass die ungesättigten Bindungen des Di- und Tetrahydrobenzols und des Cyklopentens ihrer Sättigung näher stehen als Äthylen. Dies folgt aus allen Regelmässigkeiten, die wir in unserer vorigen Arbeit herausfanden.

Äther.

Wenn wir die Bildungswärme der Bindung $(C - O - C)$ mit $2z_e$ bezeichnen, so erhalten wir für den Äther $C_a H_b O_2$, der n- und m-Bindungen, $(C - C)$ und $(C - H)$, enthält, die Verbrennungsgleichung:

$$m(x + w - z - u) + n(y + w - 2z) + 2(z_e - z) + A = 0.$$

$$2(z - z_e) = A + B:$$

wo: $$B = m(x + w - z - u) + n(y + w - 2z).$$

Tabelle 3.

Name und Formel	B	K	A_t	Aut.	$A_{gas.}$	$2(z-z_e)$	$2(z-z_e)$
							Kal.
Anisol, C_7H_8O	896·43	15·76	905·5	*St. K. La.*	921·26	24·83	24·83
Phenetol, $C_8H_{10}O$	1054·80	20·97	1057·2	*St. Ro. H.*	1078·17	23·37	23·37
Propylphenyläther, $C_9H_{12}O$	1213·17	20·74	1213·4	„	1235·14	21·97	} 21·02
p-Kresylmethyläther, $C_9H_{12}O$	1213·17	20·20	1213·1	„	1233·30	20·13	
m-Xylenyläthyläther, $C_9H_{12}O$	1213·17	20·51	1213·7	„	1234·21	20·95	
Dimethylresorcin, $C_8H_{10}O_2$	1002·21	23·94	1023·0	„	1046·94	22·37	} 21·05
Dimethylhydrochinon, $C_8H_{10}O_2$	1002·21	26·58	1015·1	„	1041·68	19·73	

Die Kolonne $2(z - z_e)$ zeigt eine charakteristische Vermehrung der Bildungswärme der Bindung $(C - O - C)$, so $2(z - z_e)$ für:

$$\langle\rangle O.CH_3 \rightarrow \langle\rangle O-C_2H_5 \begin{cases} \nearrow \langle\rangle O-C_3H_7 \\ \rightarrow CH_3\langle\rangle O.CH_3 \\ \searrow CH_3O\langle\rangle O.CH_3 \end{cases} \text{durchschnittlich 21·00 Kal.}$$

24·83 Kal. **23·37 Kal.**

Unten führen wir eine Zusammenstellung der oben gefundenen Funktionen $2(z - z_e)$ und derjenigen der aromatischen Reihe (Tabelle 7, S. 14 der vorigen Abhandlung) an, die eine vollständige Analogie der beiden Reihen feststellt.

Fettreihe Formel	$2(z - z_e)$	Aromatische Reihe Formel	$2(z - z_e)$
CH_3-O-CH_3	30·86 Kal.	$\langle\rangle-O-CH_3$	24·83 Kal.
$CH_3-O-CH_2.CH_3$	28·72 „	$\langle\rangle-O-CH_2.CH_3$	23·37 „

Die Ziffern erfordern keine Erklärung.

Es ist zu beachten, dass die Daten von Schiff[1]) es uns ermöglichen, die Korrektur für den gasförmigen Zustand des Anisols, Phenetols und anderer Stoffe ganz genau zu berechnen. Aus der angeführten Tabelle und Zusammenstellung folgt nicht nur eine vollständige Identität der Funktionen $2(z - z_e)$ für aliphatische und aromatische Äther, sondern es bestätigt sich auch die allgemeine Veränderlichkeit der ungesättigten Atombindungen $(C - O - C)$: $z_e = f(M)$.

Phenole.

Die Verbrennungsgleichung des Phenols $C_aH_bO_p$, welches die Bindungen $n = (C - C)$ und $m = (C - H)$ enthält, ist:

$$m(x + w - z - u) + n(y + w - 2z) + p(z_a - z) + A = O;$$

$$z - z_a = \frac{A + B}{p};$$

wo:

$$B = m(x + w - z - u) + n(y + w - 2z).$$

Tabelle 4.

Name und Formel	B	K	A_t	Aut.	$A_{gas.}$	$n(z - z_a)$	$(z - z_a)$
	Kal.					Kal.	Kal.
Phenol, C_6H_6O	737·76	21·93	725·3	*St. Ro. H.*	747·23	—	9·47
o-Kresol, C_7H_8O	896·13	20·70	883·0	„	903·70	—	7·57 } 7·54 Kal.
m-Kresol, „	„	21·90	881·0	„	902·90	—	6·77 }
p-Kresol, „	„	21·50	881·9	„	904·40	—	8·27 }
Resorcin, $C_6H_6O_2$	684·87	(28·0)	670·8	„	698·80	13·93	6·92
Orcin, $C_7H_8O_2$	843·24	(34·0)	824·70	„	858·70	15·46	7·73
Pyrogallol, $C_6H_6O_3$	631·98	(34·2)	633·30	*B. u. L.*	667·50	35·52	8·88
Phenol, C_6H_6O	737·76	21·93	732·5	„	754·43	—	16·67
Resorcin, $C_6H_6O_2$	684·87	(28·0)	683·4	*St. K. La.*	747·23	26·53	9·47

[1]) Lieb. Ann. **234**, 317.

Oben haben wir die von Stohmann, Rodatz und Herzberg[1]) erhaltenen Daten, die nur miteinander vergleichbar sind, besonders angeführt. Die unten angeführten Daten von Berthelot, Luginin, Stohmann, Kleber und Langbein[2]) für Pyrogallol, Phenol und Resorcin sind später erhalten worden und treten als ganz sichere auf. Es ist sehr bemerkenswert, dass in beiden Fällen die Funktion $(z - z_a)$ veränderlich erscheint. In beiden Fällen vergrössert sich z_a beständig mit dem Zuwachs des Molekulargewichtes.

$(z - z_a)$ nach ältern Untersuchungen			$(z - z_a)$ nach der Methode der kalorim. Bombe bestimmt	
Phenol	9·47 Kal.	2·15 Kal.	16·67 Kal.	3·41 Kal.
Resorcin	7·33 „		13·26 „	
Kresol	7·54 „		— „	1·62 „
Pyrogallol	— „		11·64 „	

Das Phenol ist allerdings thermochemisch gut studiert, so können wir auch seine Charakteristik $(z - z_a) = 16·67$ Kal. als eine sehr sichere Grösse annehmen. Dann zeigt folgende Zusammenstellung:

		$(z - z_a)$
Primärer	Methylalkohol	21·41 Kal.
	Butylalkohol	17·79 „
Sekundärer	Isopropylalkohol	15·11 „
Tertiäres	Trimethylcarbonat	12·37 „
	Dimethyläthylcarbonat	10·97 „
	Phenol	16·67 „

dass das Phenol eine grössere Charakteristik $(z - z_a)$ für seine ungesättigte Bindung $(C - O)$ enthält, als die tertiären Alkohole. Diese Tatsache stimmt mit unsern Voraussetzungen, dass die Benzolderivate eine innere Umbildung des Gleichgewichtes des Benzolkernes hervorrufen, gut überein. Wir sind nicht der Meinung, dass solch eine Umbildung beim Phenol in Wirklichkeit besteht, dies wird aber bei der thermochemischen Analyse der stickstoffhaltigen Verbindungen bewiesen werden können.

Ester und Säuren.

Wenn wir die Bildungswärme der Bindungen $(C = O)$ und $(C - O - C)$ mit $2x_1$ und $2x_e$ bezeichnen, so erhalten wir die Verbrennungsgleichung für einen Ester $C_aH_bO_2$, der $n(C - C)$-Bindungen und $m(C - H)$-Bindungen enthält:

[1]) Journ. prakt. Chemie **34**, 311 (1886).
[2]) Journ. prakt. Chemie **45**, 305 (1892); Compt. rend. **102**, 1211.

$$m(x + w - z - u) + n(y + w - 2z) + 2(z_1 - z) + 2(z_e - z) + A = O$$
$$B = m(x + w - z - u) + n(y + w - 2z) u \,.\, z_1 = z$$
$$2(z - z_e) = A + B.$$

Tabelle 5.

Name und Formel	B	K	A_t	Aut.	$A_{gas.}$	$A - B = n\,(z - z_e) + (2y_1 - y_2)$	$n(z - z_e)$	$(2y_1 - y_2)$
Benzoesäurephenylester, $C_{13}H_{10}O_2$	1529·00	(45·9)	1511·3	*St. La.*	1557·2	28·2	28·20	—
Benzoesäure + *p*-Kresylester, $C_{14}H_{12}O_2$	1686·5	(49·1)	1661·0	*St. Ro. H.*	1710·1	23·6	23·60	—
Benzoesäure + *o*-Xylenylester, $C_{15}H_{14}O_2$	1845·15	(51·6)	1815·2	„	1866·8	21·6	21·6	—
Benzoesäureisoamylester, $C_{12}H_{16}O_2$	1582·50	33·4	1570·1	„	1603·5	21·0	21·0	—
Isoeugenol (Methyläther), $C_{10}H_{12}O_2$	1265·46	31·2	1278·1	*St. K.*	1309·3	43·84	37·0	6·84
Essigsäure, Isoeugenol, $C_{12}H_{14}O_3$	1476·72	(42·7)	1489·0	*St. La.*	1531·7	55·0	44·0	11·00
Essigsäure, Eugenol, $C_{12}H_{14}O_3$	1476·72	(41·1)	1498·5	„	1539·6	62·9	44·0	18·90

Die angeführte Tabelle 5 erweist, dass die Identität der Funktionen $2(z - z_e)$ für die aromatische und Fettreihe eine vollständige ist. Sehr interessant aber sind die drei letzten Ester, denn sie erhalten eine ungesättigte Bindung ($C = C$). In diesem Falle entspricht der Ausdruck $A - B$ drei veränderlichen Funktionen: $A - B = (z - z_a) + 2(z - z_e) + (2y_1 - y_2)$, daraus können wir natürlich die Grösse $(2y_1 - y_2)$ nicht genau berechnen, wenn wir aber für $(z - z_a) = 15{\cdot}00$ Kal. $2(z - z_e) = 22{\cdot}00$ Kal. durchschnittliche Werte setzen, so erhalten wir:

$(2y_1 - y_2) = 6{\cdot}84$ Kal. für Isoeugenol
$(2y_1 - y_2) = 11{\cdot}00$ „ „ essigsaures Isoeugenol
$(2y_1 - y_2) = 18{\cdot}00$ „ „ essigsaures Eugenol.

Es ist sehr merkwürdig, dass im letztern Falle $(2y_1 - y_2)$ ein **Maximum** erreicht. Die Strukturformel setzt die Bindung ($C - C$) für Eugenol recht weit von dem Benzolkern. Dieses stimmt gut mit allen unsern vorigen Beweisen überein.

Die Verbrennungsgleichungen der Säuren erhalten wir wie oben:

$$A + m(x + w - z - u) + n(y + w - 2z) + 2(z_1 - z) + (z_a - z) + (u_1 - u) = O$$
$$B = m(x + w - z - u) + n(y + w - 2z)$$
$$z_1 = z;\; u_1 = u.$$
$$(z - z_a) = A + B.$$

Tabelle 6.

Name und Formel	B	K	A_t	Aut.	$A_{gas.}$	$(z-z_a)$
Benzoesäure, $C_7H_6O_2$	790·4	25·3	771·3	Durchschnittlich aus 5 Forscherdaten	796·6	6·2
Phenylessigsäure, $C_8H_8O_2$	948·8	31·7	933·0	*St. K. La.*	964·7	15·9
o-Toluylsäure, $C_8H_8O_2$	948·8	(28·5)	929·4	„	957·9	9·1
Dimethylbenzoesäure, $C_9H_{10}O_2$	1107·1	(30·0)	1085·2	„	1115·2	8·1

Die Schwierigkeiten, die bei der Berechnung der Korrektur bestehen, erlaubten uns nicht, die angeführte Tabelle zu erweitern. Die Daten setzen aber die Analogie der Funktion $(z - z_a)$ für die aromatischen und die fetten Säuren fest.

Aldehyde, Ketone und Chinone.

Als Verbrennungsgleichung der Aldehyde und Ketone erhalten wir:

$$A + m(x + w - z - u) + n(y + w - 2z) + 2(z_1 - z) = O$$

$$B = m(x + w - z - u) + n(y + w - 2z)$$

$$(z - z_1) = \frac{A - B}{2}.$$

Tabelle 7.

Name und Formel	B	K	A_t	Aut.	$A_{gas.}$	$A-B$	$(z-z_a)$	$(z-z_1)$	$(2y-y_2)$
Benzaldehyd, C_7H_6O	843·24	16·76	841·5	*St. Ro. H.*	858·5	15·8	7·65	—	—
Zimtaldehyd, C_9H_8O	1001·31	(20·0)	1112·9	*St. K. La.*	1132·9	31·6	(8·1)	—	(15·4)
Benzophenon, $C_{13}H_{10}O$	1580·70	36·29	1558·1	„	1594·4	13·7	6·85	—	—
Benzyl, $C_{14}H_{10}O_2$	1633·30	(45·1)	1625·5	„	1670·6	37·3	9·42	—	—
Benzoin, $C_{14}H_{12}O_2$	1686·2	(44·9)	1672·1	„	1717·0	30·8	(8·1)	(14·6)	—
Benzalaceton, $C_{10}H_{10}O$	1265·2	29·25	1258·1	*St. K.*	1287·4	23·2	(8·1)	—	(7·0)
Dibenzolaceton, $C_{17}H_{14}O$	2107·80	(40·0)	2089·0	„	2129·0	22·2	(8·1)	—	(3·0)

Die angeführte Tabelle ist nur eine Erweiterung der Tabelle 13 der Aldehyde und Ketone der Fettreihe. Eine Zusammenstellung:

	$(z - z_1)$		$(z - z_1)$
$CH_3 . CH . O$	8·44 Kal.	⬡ $. CHO$	7·65 Kal.
$CH_3CO . C_6H_{13}$	8·33 „	⬡ CO ⬡	6·85 „

macht dies ganz klar.

Viel interessanter sind die Chinone. Es ist klar, dass in den letzten eine Umbildung des Benzolkernes stattfinden muss. Wenn wir die maximale Zahl der gesättigten Bindungen der Kohlenstoffatome annehmen, so erhalten wir in Benzochinon **maximal** acht gesättigte

Kohlenstoffbindungen, so dass die Verbrennungsgleichung des Benzochinons lautet:

$$8(y+w-2z)+4(x+w-z-u)+4(z_1-z)+A=O \text{ usw.}$$

Tabelle 8.

Name und Formel	B	K	A_t	Aut.	$A_{gas.}$	$4(z-z_1)$	$(z-z_1)$
Benzochinon, $C_6H_4O_2$	832·28	(16·1)	656·3	*Valeur*	672·3	40·0	10·0
Thymochinon, $C_{10}H_{12}O_2$	1265·8	(32·0)	1274·6	„	1306·6	40·8	10·2
α-Naphtochinon, $C_{10}H_6O_2$	1106·2	(34·0)	1103·7	„	1137·7	30·5	7·9
β-Naphtochinon, $C_{10}H_6O_2$	1106·2	(34·0)	1110·3	„	1144·3	38·1	9·5

Tabelle 8 gibt uns die charakteristischen Werte für $(z-z_1)$, welche beweisen, dass eine Identität der Bindung $(C=O)$ in den Ketonen und Chinonen vorliegen muss. — Es ist aber viel interessanter, festzustellen, ob die Kohlenstoffatombindungen des Benzolkernes in Wirklichkeit den acht völlig gesättigten Bindungen entsprechen. Dies aber kann unsere Untersuchung nicht aufklären, denn der Grenzfehler und die interpolierte Korrektur (K) bewirken, dass wir nur annähernde Werte für die Funktion $(z-z_1)$ erhalten können. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Bindung $(C=O)$ der Chinone ganz ähnlich derjenigen der Ketone ist, die Kohlenstoffatombindungen aber einige ungesättigte Bindungen bilden, die in Summa einen kleinern Wert als $8y$ Kalorien enthalten. Diese Frage kann nur durch weitere Untersuchungen gelöst werden. Man müsste die Identität der Bindung $(C=O)$ der Chinone und Ketone durch eine Reaktion, die in einem geöffneten Kalorimeter ebensogut für beide verläuft, bestätigen. Wir sind der Meinung, dass die Lösung aller dieser Fragen, nachdem schon das allgemeine Gesetz der Veränderlichkeit der Atombindungen festgestellt ist, durch entsprechende Versuche möglich sein wird.

Allgemeine Schlüsse.

Unsere Abhandlung umfasst 200 Kohlenwasserstoffe und sauerstoffhaltige organische Verbindungen, die wir einer thermochemischen Analyse unterworfen haben. Die Ausdrücke für die Funktionen $(2y_1-y_2)$ $(3y_1-y_3)$, $(z-z_a)$, $(z-z_e)$ und $(z-z_1)$, welche wir „thermochemische Charakteristiken" der ungesättigten Bindungen genannt haben, geben uns die Möglichkeit, eine allgemeine Synthese der analysierten organischen Verbindungen, deren ungesättigte Atombindungen nur von der dynamischen Wirkung ihrer Atom- und Radikalsphäre abhängen, durchzuführen. Es ist sehr bemerkenswert, dass die ungesättigten Bindungen, die im allgemeinen veränderlich sind, nie plötzliche Sprünge machen;

— die Veränderung bleibt in einer engen Abhängigkeit von der Wirkung der sich daneben angehäuften Atome und Radikale. In unserer Abhandlung begründeten wir die gefundenen Regelmässigkeiten mit der Struktur der organischen Verbindungen, es ist aber leicht zu sehen, dass letztere in unserer Untersuchung nur sekundär behilflich war. Lassen wir die räumliche Vorstellung weg, so bleiben wir nur bei den algebraischen Ausdrücken $(2y_1 - y_2)$, $(3y_1 - y_3)$ usw., welche dynamische Eigenschaften der ungesättigten Atombindungen abbilden. Wir können selbst den Begriff der Atome ablehnen, dann erhalten wir nur einige Symbole: x, y, z, u, w, y_2, y_3, z_1, z_a, z_e, die in diesen oder jenen Verbindungen in einem engen Verhältnis zueinander stehen:

$$(x + w - z - u) = A; \qquad (z - z_a) = E;$$
$$(y + w - 2z) = B; \qquad (z - z_e) = F;$$
$$2y_1 - y_2 = C; \qquad (z - z_1) = G.$$
$$3y_1 - y_3 = D;$$

Es ist aber klar, dass diese Abstraktionen uns einige weitgehende Resultate geben können, wenn alle Regelmässigkeiten und alle Eigentümlichkeiten der Grössen x, y, w, z usw. bekannt werden; jetzt aber ist das ohne Strukturformeln und Valenztheorie, welche in irgendeiner Art mit den dynamischen Eigenschaften unserer Grössen x, y usw. in Verbindung stehen, unmöglich.

In unserer vorigen Abhandlung haben wir erwiesen, dass, wenn wir von der Struktur des Methylalkohols ausgehen, die Veränderung der Funktion $(z - z_a)$ bei Übergang zu $CH_3 . CH_2OH$; $CH_3 . CH_2 . CH_2OH$; $(CH_3)_2CHOH$; $(CH_3)_3COH$; CH_3COOH; CH_3OCH_3; CH_3OOCCH_3 usw. mit dem allgemeinen Gesetze der Veränderlichkeit der ungesättigten Atombindungen erklärt werden kann. Es ist sehr merkwürdig, dass die Veränderung der Grösse $(z - z_a)$ nie von der „chemischen Charakteristik" der Klasse, zu welcher der analysierte Körper gehört, abhängt. Wir haben es schon in unserer vorigen Abhandlung gesehen, jetzt können wir es mit folgenden Zusammenstellungen beweisen:

Formel	$z - z_a$	Formel	$z - z_a$
CH_3OH	21·41 K	CH_3CH_2COOH	11·30 K
$CH_3 . CH_2OH$	20·00 „	$(CH_3)_2 . (C_2H_5)COH$	10·97 „
$CH_3 . CH_2 . CH_2OH$	18·24 „	$CH_3CH_2CH_2COOH$	10·20 „
$(CH_3)_2 . CH_2CH_2OH$	17·79 „	$CH_3CH_2CH_2CH_2COOH$	8·44 „
$(CH_3)_2CHOH$	15·11 „	⬡ $COOH$	6·20 „
$(CH_3)_3COH$	12·37 „	usw.	

Der Übergang von $(R-C-O-H)$ zu $(R-C-O-CH_3)$ ist noch

interessanter. Wir haben schon gesehen, dass $(z-z_a)$ für Methylalkohol $= 21\cdot41$ Kal. ist. Wenn nun die Atombindung $(C-O)$ in (CH_3-O-H) und (CH_3-O-CH_3) dieselbe wäre, dann hätten wir für $2(z-z_e)$ den Ausdruck $2(z-z_e) = 2.21\cdot41 = 42\cdot82$ Kal. — In Wirklichkeit aber $2(z-z_a)$ für $CH_3OCH_3 = 30\cdot86$ Kal., daraus folgt, dass die Bildungswärme der Methylätherbindung $(C-O)$ um etwa 6·00 Kal. grösser, als die der Methylalkoholbindung $(C-O)$ ist. Wir führen eine Zusammenstellung an, die den folgenden Übergang beweist:

$$(R-C-O-H) \rightarrow (R-C-O-R) \rightarrow (R-\underset{\substack{\parallel \\ O}}{C}-O-R):$$

Tabelle 9.

Alkohole	K		Äther	K		Ester	K	
	$(z-z_a)$	$2(z-z_a)$		$2(z-z_e')$	$(z_e'-z_a)$		$2(z-z_e'')$	$(z_e'-z_e'')$
CH_3-OH	21·41	42·82	CH_3-O-CH_3	30·86	6·00	$CH_3-O-COCH_3$	24·41	3·23
C_2H_5-OH	20·00	40·00	$CH_3-O-C_2H_5$	25·32	7·66	$C_2H_5-O-COCH_3$	18·79	3·36
C_6H_5-OH	20·00	40·00	$C_2H_5-O-C_6H_5$	20·13	9·43	—	—	—
C_3H_7-OH	18·24	36·48	$C_6H_5-O-C_3H_7$	23·37	6·55	—	—	—

und: Äther $2(z-z_e)$ $(z_e'-z_e'')$.

$CH_3-O-C_2H_5$	28·72 Kal.	3·89 Kal.
$CH_3-O-C_6H_5$	24·83 „	
$C_2H_5-O-C_2H_5$	25·32 Kal.	5·19 Kal.
$C_2H_5-O-C_6H_4-CH_3$	20·13 „	

Wenn ein Übergang von $(R-C-O-H) \rightarrow (R-C-O-C)$ eine so merkwürdige Veränderung der z_a herbeiführt, so ist umso interessanter die thermochemische Charakteristik der Gruppierungen:

$$\left\{ C-O-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}-O-C \right\} \text{ und: } \left\{ C-O-\underset{\substack{\parallel \\ O}}{C}-O-C \right\}.$$

Wir verfügen über ein sehr sicheres Material (Luginins Daten), welches uns folgende Zusammenstellung ergibt:

Strukturformel	K $(z - z_e)$	Strukturformel	K $(z - z_e)$
(CH_3-O-CH_3)	15·41	$\left(CH_3-O-\underset{H_2}{C}-O-CH_3\right)$	4·39
$(H-COOCH_3)$	13·57	$\left(CH_3-O-\underset{\underset{O}{\Vert}}{C}-O-CH_3\right)$	8·31
$(H-COOC_2H_5)$	9·03	$\left(C_2H_5-O-\underset{\underset{O}{\Vert}}{C}-O-C_2H_5\right)$	5·67

Um endlich eine allgemeine Gesetzlichkeit der Veränderung der Funktionen klar zu stellen, führen wir eine allgemeine Zusammenstellung unserer charakteristischen thermochemischen Daten aus der Tabelle 10 an. — Es ist klar, dass der allmähliche Übergang vom Methylalkohol zu den sekundären, tertiären Alkoholen, zu Säuren, Äthern, Estern und Anhydriden alle in unserer Abhandlung formulierten Voraussetzungen auf die überzeugendste Weise beweist.

Die angeführte Zusammenstellung macht das allgemeine Gesetz der Veränderlichkeit der ungesättigten Atombindungen $(C—O)$ in verschiedenen Gruppierungen und Klassen der organischen Verbindungen ganz klar. Die Ziffern bedürfen keiner Erklärung.

Wir müssen jetzt die allgemeinen Sätze, die aus unserer Abhandlung hervortreten und alle sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen umfassen, formulieren: 1. Wir unterscheiden die Atombindungen: a. als gesättigte, deren Zuwachse dx, dy, dz, du usw. gleich 0 sind oder sich der kalorimetrischen Messung entziehen, und b. ungesättigte, deren Bildungswärme dagegen äusserst empfindlich gegen die Grösse und Struktur des Moleküls ist. Zu den ersten gehören folgende vier Bindungen: $(C—C)$ in der Fettreihe, $(C—H)$, $(C—O)$ in Kohlenstoffdioxyd, und $(O—H)$ in Alkoholen und Säuren, zuletzt die neun gesättigten Bindungen des Benzolkernes, welche den neun einfachen Bindungen $(C—C)$ $= y_1$ der Fettreihe entsprechen. Zu den ungesättigten Bindungen gehören alle übrigen.

2. Die Veränderlichkeit der ungesättigten Bindungen haben wir in einer allgemeinen Zusammenstellung (Tabelle 10) kennen gelernt. Daraus wurde klar, dass a. die Bildungswärme einer ungesättigten Bindung mit dem Zuwachs des Molekulargewichtes sowie beim Übergange von normalen zu isomeren Ketten sich immer vergrössert; b. in verschiedenen Klassen der analysierten Verbindungen ist die Bildungswärme der un-

Tabelle 10.

$(z - z_a) = 20{\cdot}00$ Kal.	$CH_3 . CH_2-OH$
$(z - z_a) = 18{\cdot}24$ „	$CH_3 . CH_2 . CH_2-OH$
$(z - z_a) = 17{\cdot}79$ „	$(CH_3)_2 . CH_2 . CH_2-OH$
$(z - z_a) = 15{\cdot}11$ „	$(CH_3)_2CH-OH$
$(z - z_a) = 16{\cdot}67$ „	$\langle\,\rangle\ OH$
$(z - z_a) = 12{\cdot}37$ „	$(CH_3)_3C-OH$
$(z - z_a) = 11{\cdot}30$ „	$CH_3 . CH_2-C\langle^{OH}_{O}$
$(z - z_a) = 10{\cdot}97$ „	$(CH_3)_2(C_2H_5)C-OH$
$(z - z_a) = 10{\cdot}20$ „	$CH_3 . CH_2 . CH_2 . C\langle^{OH}_{O}$
$(z - z_a) = 8{\cdot}44$ „	$CH_3 . CH_2 . CH_2\ CH_2-C\langle^{OH}_{O}$
$(z - z_a) = 6{\cdot}80$ „	$CH_3(CH_2)_4 . C\langle^{OH}_{O}$
$(z - z_a) = 6{\cdot}20$ „	$\langle\,\rangle\ C\langle^{OH}_{O}$
$(z - z_a) = 3{\cdot}59$ „	$(CH_3) . (C_2H_5)_2 . C-OH$
$(z - z_a) = 3{\cdot}00$ „	$(CH_3) . (C_3H_7) . C-OH$

$2(z - z_e) = (1{\cdot}78 + S)$ Kal.

$$\begin{matrix} O & & O & & O \\ & \diagdown\!\!\!\!\diagdown\ \ C & & C\ \ \diagup\!\!\!\!\diagup & \\ & | & & | & \\ & CH_2 & - & CH_2 & \end{matrix}$$

$2(z - z_e) = (7{\cdot}84 + S)$ Kal.

$$\begin{matrix} O & & & & O \\ & \diagdown\!\!\!\!\diagdown & & \diagup\!\!\!\!\diagup & \\ & C & -O- & C & \\ & | & & | & \\ & C_2H_5 & & C_2H_5 & \end{matrix}$$

CH_3-O-CH_3

$(z - z_a) = 21{\cdot}41$ Kal.

$2(z - z_a) = 42{\cdot}82$ „

CH_3-O-CH_3	$2(z - z_e) = 30{\cdot}86$ Kal.
$CH_3-O-C_2H_5$	$2(z - z_e) = 28{\cdot}72$ „
$C_2H_5-O-C_2H_5$	$2(z - z_e) = 25{\cdot}32$ „
$CH_3-O-\langle\,\rangle$	$2(z - z_e) = 24{\cdot}83$ „
$CH_3-O-\underset{\underset{O}{\Vert}}{C}-CH_3$	$2(z - z_e) = 24{\cdot}41$ „
$CH_3 . CH_2-O-\langle\,\rangle$	$2(z - z_e) = 23{\cdot}37$ „
$CH_3 . CH_2 . CH_2-O-\langle\,\rangle$	$2(z - z_e) = 21{\cdot}97$ „
$CH_3-CH_2-O-\langle\,\rangle CH_3$	$2(z - z_e) = 20{\cdot}13$ „
$C_5H_{11}-O-\underset{\underset{O}{\Vert}}{C}-\langle\,\rangle$	$2(z - z_e) = 21{\cdot}60$ „

$2(z - z_e) = 8{\cdot}78$ Kal. $CH_3-O-\overset{\overset{H_2}{\Vert}}{C}-O-CH_3$

$2(z - z_e) = 16{\cdot}62$ Kal. $CH_3-O-\overset{\overset{O}{\Vert}}{C}-O-CH_3$

$2(z - z_e) = 11{\cdot}34$ Kal. $C_2H_5-O-\overset{\overset{O}{\Vert}}{C}-O-C_2H_5$

gesättigten Atombindung nur von der Atom- und Radikalsphäre, die sie umfasst, abhängig; — daraus können wir bei einem Übergange von einer Klasse zu einer andern die Änderung der Bildungswärme einer ungesättigten Atombindung qualitativ bestimmen. So steht es ausser Zweifel, dass die Vertretung des Wasserstoffatomes in der Hydroxylgruppe der Säuren oder Alkohole immer nur eine Vergrösserung der Bildungswärme der Bindung $(C—O—C)$ herbeiführt.

Diesen Beweis halten wir für besonders wichtig, denn das Prinzip der Veränderlichkeit der ungesättigten Atombindungen, wie wir es gesehen haben, muss zu einer neuen Systematisierung der organischen Chemie führen.

3. Ohne Zweifel besteht ein Parallelismus zwischen thermochemischen Charakteristiken $(z—z_a)$, $(z—z_e)$, $(z—z_1)$ usw., und der aromatischen und Fettreihe; die Existenz der ungesättigten Kohlenstoffatombindung in Di- und Tetrahydrobenzol, und das allgemeine Gesetz der Veränderlichkeit der Atombindungen lassen uns voraussetzen, dass auch in andern Benzolderivaten eine innere Umbildung stattfinden kann. — Es ist wichtig, die Möglichkeit einer solchen Umbildung des Benzolkernes zuzulassen, denn sie erlaubt uns eine einfache Erklärung aller Besonderheiten der aromatischen Reihe. Daraus folgt selbstverständlich, dass auch die charakteristischen Reaktionen der aromatischen Kohlenwasserstoffe klar gemacht werden.

4. Wir können annehmen, dass die Glieder x, y, w, u, z usw. unserer Verbrennungsgleichungen in einer engen Verbindung mit der Struktur der analysierten Körper stehen, — daraus geht hervor, dass die thermochemischen Charakteristiken $(x+w-z-u)$; $(y+w-2z)$; $(2y_1-y_2)$; $(3y_1-y_3)$; $(z-z_a)$; $(z-z_e)$; $(z-z_1)$ nur für willkürliche sekundäre Folgen gehalten werden können. Doch wäre dies ein grosser Fehler. Wir können jetzt die Strukturtheorie und selbst die Annahme der Atome ablehnen, dann erhalten wir das Schema der dynamischen Verhältnisse, nach welchen die Elemente in den Körpern sich vereinigen.

Unsere thermochemischen Charakteristiken $(2y_1-y_2)$; $(3y_1-y_3)$; $(z-z_a)$ usw. deuten jedesmal die Sättigung der ungesättigten Bindung an. — In unserer Abhandlung haben wir nur die Grade der Sättigung in homologen Reihen und in den verschiedenen Klassen der Verbindungen berechnet, wir sind aber der Meinung, dass diese Funktionen in engerer Beziehung mit den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Körper stehen. So ist es möglich, dass unsere Charakte-

ristiken selbst mit spezifischer Wärme, Elektrizitätsleitung, Schmelz-, Verdampfungs- und Lösungswärme verbunden sind [1]).

[1]) In unserer vorigen Abhandlung haben wir durch Versehen in die Daten von Thomsen die Korrektur für $v =$ konst. eingeführt, während doch die Daten der französischen Schule der Voraussetzung $p =$ konst. entsprechen. Dies kann aber keinen Einfluss auf die Schlüsse unserer Analyse haben. Die allgemeine Synthese und alle unsere Beweise bleiben unverändert. —

Bemerkung. Die Verbrennungsgleichungen, die in beiden Abhandlungen eingeführt sind, entsprechen dem Schema:

$$\text{Unter. Verbindung}_{(\text{gasf.})} + O_2 = CO_2 + H_2O_{(\text{flüssig})},$$

wenn man aber das Schema:

$$\text{Verbindung}_{(\text{gasf.})} + O_2 = CO_2 + H_2O_{(\text{dampff.})}$$

annimmt, so müssen die thermochemischen Charakteristiken $(z - z_a)$ für hydroxylhaltige Verbindungen um 5·2 Kal. kleiner werden.

Kiew, Polytechnikum,
Februar 1909.

Der Temperaturkoeffizient der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit.

III. Die physikalische Bedeutung der Geschwindigkeitskonstante und ihre Zerlegung in thermische Grössen und die Zeiteinheit bei verdünnten Lösungen.

Von

Max Trautz.

(Eingegangen am 7. 4. 09.)

a. Allgemeines.

In der vorigen Abhandlung[1]) wurde die Geschwindigkeitskonstante k von Gasreaktionen für denjenigen Temperaturbereich, worin für die gesättigten Dämpfe aller beteiligten Stoffe die Gasgesetze gelten[2]), zerlegt in ein Produkt der reziproken Zeiteinheit mit thermischen Stoffkonstanten (Bildungswärme aus den Atomen, Molarwärme, Dampfkonzentration). Es soll jetzt derselbe Weg, der bei Gasen erfolgreich war, zur Zerlegung der Konstanten k' für verdünnte Lösungen eingeschlagen werden.

Wir betrachten wieder eine Reaktion vom Typus:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \cdots \rightleftarrows \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \cdots + Q \tag{1}$$

zwischen den Stoffen A_1, $A_2 \ldots$, A_1', $A_2' \ldots$, die mit den Molekularkoeffizienten ν_1, $\nu_2 \ldots$, ν_1', $\nu_2' \ldots$ in die Reaktion eingehen. Q sei die positive Wärmetönung bei konstantem Volumen, die der Reaktion von links nach rechts bei molaren Mengen entspricht.

Die Reaktion soll bei konstantem Volumen und konstanter Temperatur in einer so verdünnten Lösung sich abspielen, dass die Gasgesetze und das Massenwirkungsgesetz gelten. Also muss sein:

$$\frac{dc}{dt} = k_1' (A_1)^{\nu_1} (A_2)^{\nu_2} \cdots - k_2' (A_1')^{\nu_1'} (A_2')^{\nu_2'} \cdots, \tag{2}$$

woraus für den Gleichgewichtsfall folgt:

$$\frac{k_2'}{k_1'} = \frac{(A_1)^{\nu_1} (A_2)^{\nu_2} \ldots}{(A_1')^{\nu_1'} (A_2')^{\nu_2'} \ldots} = K'. \tag{3}$$

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 496—511 (1909).

[2]) Erweiterung über den ganzen Gültigkeitsbereich des Massenwirkungsgesetzes wurde auf derselben Basis durchgeführt. Vortrag auf der Aachener Hauptversammlung der D. Bunsen-Ges. (25. Mai 1909). S. Z. f. Elektroch. (1909).

Darin bedeuten $(A_1), (A_2)\ldots, (A_1'), (A_2')\ldots$ die Konzentrationen der reagierenden Stoffe in Mol/Liter, k_1 und k_2 die Geschwindigkeitskonstanten, K die Gleichgewichtskonstante. Für diese folgt aus der Thermodynamik die Gleichung der Reaktionsisochore:

$$\frac{d\ln K'}{dT} = \frac{Q}{RT^2} = \frac{d\ln k_2'}{dT} - \frac{d\ln k_1'}{dT}. \qquad (4)$$

b. Zerlegung der Wärmetönung.

Wir wählen Stoffe, Lösungsmittel und Temperaturbereich so, dass Stoffe und Lösungsmittel nicht unbeschränkt mischbar sind, und dass für die Partial- und Gesamtdampfdrucke der gesättigten Lösungen aller Stoffe im und mit Lösungsmittel die Gasgesetze ausreichend gelten.

Wir müssen die völlige Mischbarkeit deswegen ausschliessen, weil sonst der Sättigungszustand nicht mehr einfach definiert werden kann, genau wie wir bei Gasreaktionen Temperaturen unter allen kritischen gewählt haben, damit gesättigte Dämpfe noch definierbar waren.

Ob die Stoffe oder das Lösungsmittel flüssig oder irgend eine feste Modifikation, kümmert uns zunächst nicht; wir müssen uns nur immer auf je eine bestimmte Form beziehen.

Jetzt gewinnen wir die Wärmetönung Q auf zwei verschiedenen Wegen. Wir gehen in beiden Fällen aus von getrennten Volumina der gesättigten Lösungen der Ausgangsstoffe im Lösungsmittel.

Das eine Mal vermischen wir sie ohne Volumenänderung, wobei keine merkliche Verdünnungswärme auftreten darf, lassen dann die Reaktion sich abspielen, gewinnen dabei die Wärmetönung Q und bringen die Produkte auf Sättigungskonzentration im Lösungsmittel, wobei wiederum die Verdünnungswärme unmerklich klein sein muss.

Damit die Verdünnungswärmen sicher verschwinden, dürfen die sämtlichen Stoffe im Lösungsmittel und umgekehrt nur wenig löslich sein.

Das andere Mal trennen wir die zuerst gelösten Stoffe vom Lösungsmittel, wobei im allgemeinen eine gewisse Wärmemenge vom System aufgenommen wird. Die Volumenänderung kann man vernachlässigen. Dann sättigen wir die Stoffe einzeln mit Lösungsmittel. Diese Lösungen vermischen wir, wobei keine merklichen Verdünnungswärmen auftreten, und lassen die Reaktion zwischen diesen Phasen sich abspielen; dabei gewinnen wir die Wärmemenge Q''. Das Produkt bringen wir wieder ohne merklichen Arbeitsaufwand auf Sättigung mit Lösungsmittel. Dann wird wieder der andere Stoff abgetrennt und mit der

gesamten Menge des Lösungsmittels vereinigt. Dabei wird eine Mischungswärme frei, die im allgemeinen nicht gleich ist der bei den Ausgangsstoffen aufgewendeten. Damit ist derselbe Endzustand erreicht, wie auf dem ersten Weg.

Die Berechnung der Mischungswärmen wird etwas verschieden, je nachdem die Löslichkeit gegenseitig oder so gut wie nur einseitig ist.

1. Gegenseitige Löslichkeit.

Wir brauchen die Rechnung nur jeweils für 1 Mol reagierenden Stoffes zu führen.

Gegeben ist also 1 Mol Ausgangsstoff (A), der in x Molen Lösungsmittel L zur Sättigung gelöst ist. Diese Lösung muss (wegen der Verdünnungswärmen) noch verdünnt sein, d. h. es ist:

$$x \text{ gross gegen } 1. \tag{5}$$

Diese Lösung wird nun, etwa durch isotherme Destillation, entmischt. Wie dies im allgemeinen Fall auszuführen ist, hat Nernst in Verallgemeinerung eines Kirchhoffschen Satzes in seinem Lehrbuch der Theoretischen Chemie[1]) abgeleitet. So findet sich, wenn $Q(x)$ die bei der Vermischung entwickelte positive Wärmemenge, p und P die Dampfdrucke von reinem Stoff, bzw. Lösungsmittel, p_v und P_v ihre Dampfdrucke in der betrachteten Lösung:

$$-Q(x) = RT^2 \frac{d}{dT}\left(\ln \frac{p}{p_v} + x \ln \frac{P}{P_v}\right). \tag{6}$$

Diese Wärmemenge ist mit dem negativen Zeichen zu nehmen, da wir sie zur Entmischung aufwenden.

Dann sättigen wir das Mol A mit Lösungsmittel, wobei eine analog formulierbare Wärmemenge entwickelt wird. Auf das eine Mol A müssen wir zur Sättigung xy Mole Lösungsmittel zusetzen. Dann ist also:

$$\left.\begin{array}{ll} & xy \text{ klein gegen } 1 \\ \text{also auch:} & y \text{ klein gegen } 1/x \end{array}\right\}. \tag{7}$$

Daher gewinnen wir hierbei die Mischungswärme $Q(xy)$, worin p_k und P_k die Partialdampfdrucke von A und L über der gesättigten Lösung von L in A ist:

$$Q(xy) = -RT^2 \frac{d}{dT}\left(\ln \frac{p}{p_k} + xy \ln \frac{P}{P_k}\right). \tag{8}$$

Der zweite Hauptsatz fordert, da gesättigte Lösung von A in L mit der von L in A koexistenzfähig ist, dass:

$$p_v = p_k = p' \quad \text{und} \quad P_v = P_k = P'. \tag{9}$$

[1]) W. Nernst, Theoretische Chemie, 5. Aufl. I, 115 (1906).

Berücksichtigen wir dies und ziehen (6) und (8) zusammen, so ist:

$$-Q(x) + Q(xy) = RT^2 \frac{d}{dT}\left(x(1-y)\ln\frac{P}{P'}\right). \tag{10}$$

Addiert man zur Summe dieser Wärmemengen die Wärmetönung Q'', so fordert der erste Hauptsatz, dass:

$$Q = Q'' + \Sigma\nu\,(Q(xy) - Q(x)). \tag{11}$$

2. Einseitige Löslichkeit.

Dieser Spezialfall erledigt sich dadurch, dass wir $y = 0$ setzen, dann ist $-Q(x) = RT^2 \frac{d}{dT}\left(x \ln\frac{P}{P'}\right)$.

3. Zerlegung von Q''.

Wir zerlegen jetzt Q'' in einen Anteil, der von den reinen Stoffen und einen, der vom Lösungsmittel herrührt. Dies gelingt, wenn wir Q'' auf zwei verschiedenen Wegen freiwerden lassen.

Das eine Mal lassen wir die gesättigten Lösungen von L in den Stoffen reagieren und erhalten so direkt Q''.

Das andere Mal trennen wir zuerst vom Lösungsmittel, wozu Mischungswärmen aufzuwenden sind, lassen dann die reinen Stoffe reagieren, sättigen dann die Produkte mit Lösungsmittel.

Die Summe der Energien ist dann nach dem ersten Hauptsatz:

$$-\Sigma\nu_1(Q(xy)) + \Sigma\nu_2(Q(xy)) + Q' = Q' - \Sigma\nu\,(Q(xy)) = Q'', \tag{12}$$

wo Q' wie in der vorigen Abhandlung die Wärmetönung der reinen kondensierten Stoffe.

Daher wird mit (11):

$$Q = Q' - \Sigma\nu\,(Q(x)) = Q' + \Sigma\nu RT^2 \frac{d}{dT}\left(\ln\frac{p}{p'} + x\ln\frac{P}{P'}\right). \tag{13}$$

Die Löslichkeit des Lösungsmittels in den reinen Stoffen fällt also heraus.

Es bleibt jetzt noch Q' oder auch Q'' zu zerlegen in je einen konstanten Anteil und einen, der von den spezifischen Wärmen abhängt. Wir bedienen uns wieder des ersten Hauptsatzes und eines zwischen den Temperaturen O und T ausgeführten Kreisprozesses. Dann ergibt sich, wie ohne weiteres klar:

$$Q'' = Q_0'' + \Sigma\nu\int(c_{fA} + xyc_{fL})\,dT^{1)} \tag{14}$$

[1] In der vorigen Abhandlung ist c_f in erster (unzureichender) Annäherung als konstant behandelt, um die Formeln übersichtlicher zu machen (siehe auch weiter unten S. 100). Daher sind bezüglich c_f dort einige innere Widersprüche ohne weitere Bedeutung für das Resultat vorhanden. In (14) setzen wir die Additivität der Molarwärmen voraus, was bei den geringen Löslichkeiten wohl gestattet ist.

und:
$$Q' = Q_0' + \Sigma\nu\int c_f\, dT. \tag{15}$$

Darin bedeuten Q_0'' und Q_0' die Wärmetönungen beim absoluten Nullpunkt, und zwar ist Q_0'' die bei der Reaktion der mit dem Lösungsmittel gesättigten Stoffe, Q_0' die der reinen Stoffe. Beide sind einander gleich:
$$Q_0' = Q_0''\,[1]. \tag{16}$$

Diese letzte Grösse können wir nun nach dem ersten Hauptsatz ganz entsprechend der vorigen Abhandlung zerlegen in die algebraische Summe der Zerfallswärmen der beteiligten Stoffe in Atome beim absoluten Nullpunkt. Also:
$$Q_0' = -(\Sigma\nu_1 q_0' - \Sigma\nu_2 q_0'). \tag{17}$$

c. Zerlegung der Isochorengleichung in ihre kinetischen Anteile.

Kombination von (4), (13), (15) liefert die Gleichung:
$$\left.\begin{aligned} \frac{d\ln K'}{dT} &= \Sigma\nu\left(\frac{d\ln p}{dT} - \frac{d\ln p'}{dT} + \frac{d\ln P^x}{dT} - \frac{d\ln P'^x}{dT}\right) \\ &\quad + \frac{\Sigma\nu\int c_f . dT}{RT^2} + \frac{Q_0'}{RT^2} \end{aligned}\right\} . \tag{18a}$$

(4) mit (11), (10), (14) und (16) gibt:
$$\left.\begin{aligned} \frac{d\ln K'}{dT} &= \Sigma\nu\left(\frac{d\ln P^{x(1-\nu)}}{dT} - \frac{d\ln P'^{x(1-\nu)}}{dT}\right) \\ &\quad + \frac{\Sigma\nu\int (c_{fA} + xyc_{fL})dT}{RT^2} + \frac{Q_0'}{RT^2} \end{aligned}\right\} . \tag{18b}$$

Bezeichnen wir die Geschwindigkeitskonstante einer der beiden inversen Reaktionen mit k, die Summe der Molekularkoeffizienten dieser Einzelreaktion mit $\Sigma\mu$, trennen wir (18a) und (18b) in ihre inversen Anteile, und schreiben wir nur den Anteil der einen inversen Reaktion an, so ergibt sich:
$$\left.\begin{aligned} \frac{d\ln k'}{dT} &= \Sigma\mu\left(\frac{d\ln p'}{dT} - \frac{d\ln p}{dT} + \frac{d\ln P'^x}{dT} - \frac{d\ln P^x}{dT}\right) \\ &\quad - \frac{\Sigma\mu\int c_f dT}{RT^2} + \frac{\Sigma\mu q_0'}{RT^2} \end{aligned}\right\} , \tag{19a}$$

und:
$$\left.\begin{aligned} \frac{d\ln k'}{dT} &= \Sigma\mu\left(\frac{d\ln P'^{x(1-\nu)}}{dT} - \frac{d\ln P^{x(1-\nu)}}{dT}\right) \\ &\quad - \frac{\Sigma\mu\int (c_{fA} + xyc_{fL})dT}{RT^2} + \frac{\Sigma\mu q_0'}{RT^2} \end{aligned}\right\} . \tag{19b}$$

[1] Beim absoluten Nullpunkte findet völlige Entmischung statt.

Integriert und auf die Exponentialform gebracht, gibt das:

$$k' = \Pi^{\mu}\left(\frac{p' \,.\, P'^{x}}{p \,.\, P^{x}}\right) \frac{\varkappa'}{e^{\frac{\Sigma \mu}{R}\int\left(\frac{dT}{T^2}\int c_f dT\right)} \,.\, e^{\frac{\Sigma \mu q_0'}{RT}}} \tag{20a}$$

und:
$$k' = \Pi^{\mu}\left(\frac{P'}{P}\right)^{x(1-y)} \cdot \frac{\varkappa'}{e^{\frac{\Sigma \mu}{R}\int\left(\frac{dT}{T^2}\int (c_{fA} + xy\, c_{fL})\, dT\right)} \,.\, e^{\frac{\Sigma \mu q_0'}{RT}}} \cdot \tag{20b}$$

Der Unterschied der beiden Formeln liegt in der Hauptsache darin, dass in der ersten der Einfluss der Dampfdrucke der reinen Stoffe, in der zweiten der Einfluss der Molarwärme des Lösungsmittels besser übersehbar ist.

Wir werden auf die zweite Formel nur gelegentlich zurückgreifen.

Die Formeln (20) zeigen einen wesentlichen Unterschied gegen die entsprechende für Gase abgeleitete Formel. Die Dimension der Dampfdrucke hebt sich nämlich heraus, und $\varkappa'$ hat infolgedessen die Dimension von k'. Also:

$$[k'] = [\varkappa'] = \left[\frac{c}{t} \cdot \frac{1}{c^{\Sigma \mu}}\right] \cdot \tag{21}$$

Auch sind die Geschwindigkeiten den „wirklichen“ Dampfdrucken (p') im System direkt und nicht wie bei Gasen umgekehrt proportional.

Doch gleichen die Formeln (20) den für Gase abgeleiteten insofern, als das Produkt Π auch hier stets kleiner als 1 ist.

d. Einführung des Gesetzes der Dampfdruckdepression.

Danach wird:
$$p' = \frac{p}{1 + xy} \tag{22}$$

und:
$$P' = \frac{Px}{x + 1} \cdot \tag{23}$$

Setzen wir dies ein in die Gleichungen (20), so wird:

$$k' = \Pi^{\mu}\left(\frac{\left(\frac{x}{x+1}\right)^{x}}{1 + xy}\right) \frac{\varkappa'}{e^{\frac{\Sigma \mu}{R}\int\left(\frac{dT}{T^2}\int c_f dT\right)} \,.\, e^{\frac{\Sigma \mu q_0'}{RT}}}, \tag{24a}$$

$$k' = \Pi^{\mu}\left(\frac{x}{x+1}\right)^{x(1-y)} \cdot \frac{\varkappa'}{e^{\frac{\Sigma \mu}{R}\int\left(\frac{dT}{T^2}\int (c_{fA} + xy\, c_{fL})\, dT\right)} \,.\, e^{\frac{\Sigma \mu q_0'}{RT}}} \cdot \tag{24b}$$

Dann sind Dampfdrucke explizit gar nicht mehr in den Formeln vorhanden, vielmehr bloss noch Löslichkeiten. Deshalb sind diese Formeln wohl im allgemeinen brauchbarer.

Die Exponentialfunktionen brauche ich hier nicht zu besprechen, da es identisch dieselben sind, wie sie in den Formeln für Gasreaktionen vorkamen.

Es bleibt also nur noch die Integrationskonstante $\varkappa'$ prinzipiell unbekannt.

e. Der Temperaturkoeffizient bei Reaktionen in Lösungen.

Hier hebt sich die unbekannte Integrationskonstante heraus. Es ist nach (24):

$$\Gamma = \left.\begin{array}{l} \Pi^{\mu}\left(\dfrac{\left(\dfrac{x}{x+1}\right)^{x}}{1+xy}\right)_{T+10} \Pi^{\mu}\left(\dfrac{1+xy}{\left(\dfrac{x}{x+1}\right)^{x}}\right)_{T} \\ \quad . e^{\frac{\Sigma\mu}{R}\left\{\int\left(\frac{dT}{T^2}\int c_f dT\right)_T - \int\left(\frac{dT}{T^2}\int c_f dT\right)_{T+10}\right\}} . e^{\frac{\Sigma\mu\, 10\, q_0'}{RT(T+10)}} \end{array}\right\}, \tag{25a}$$

oder wenn man den Einfluss der Molarwärme des Lösungsmittels betont:

$$\Gamma = \left.\begin{array}{l} \Pi^{\mu}\left(\dfrac{x}{x+1}\right)_{T+10}^{x(1-y)} \Pi^{\mu} . \left(\dfrac{x+1}{x}\right)_{T}^{x(1-y)} \\ . e^{\frac{\Sigma\mu}{R}\left\{\int\left(\frac{dT}{T^2}\int (c_{fA} + xy\, c_{fL}) dT\right)_T - \int\left(\frac{dT}{T^2}\int (c_{fA} + xy\, c_{fL}) dT\right)_{T+10}\right\}} . e^{\frac{\Sigma\mu\, .\, 10\, q_0'}{RT(T+10)}} \end{array}\right\}. \tag{25b}$$

Aus (25b) sieht man, dass Γ mit steigender Temperatur fällt infolge des letzten Faktors. Denn er sinkt stetig und dauernd mit steigender Temperatur.

Die Exponentialfunktion der Molarwärmen kann mit der Temperatur steigen, wenn nämlich eine der Molarwärmen erheblich mit steigender Temperatur abnimmt. Bei Flüssigkeiten ist dies nur selten der Fall. Die spezifische Wärme vom Quecksilber fällt stets mit steigender Temperatur, die des Wassers nur in dem Intervall von 0° bis etwa 35°, stark zwischen 0 und 10°. Hier liegt wohl die physikalische Ursache für die von uns beobachteten Maxima des Temperaturkoeffizienten bei der Esterverseifung.

Man sieht übrigens aus (25a), dass Γ auch wegen anderer Ursachen Maxima aufweisen kann. Denn je nach den Zahlenwerten kann $\left(\frac{x}{x+1}\right)^{x}$ mit abnehmendem x (also mit abnehmender Temperatur) steigen oder fallen. $1+xy$ aber steigt meist mit der Temperatur, denn die Löslichkeit steigt ja im allgemeinen mit der Temperatur.

Ähnliches ergibt sich aus (25b).

Für kleine y und grosse x wird der erste Faktor von Γ mit der Temperatur zunehmen. Ist also $\Sigma \mu q_0'$ nur klein, so wird auch Γ klein sein und bald fallen, bald steigen können. Denn dann fällt die spezifische Wärme mehr ins Gewicht. Man sieht, dass schon bei einer Reaktion zweiter Ordnung mehrere Umkehrpunkte in der Kurve für Γ auftreten können.

Zusammenfassend können wir sagen: Maxima oder Minima von Γ können nur im (regelmässigen) Gang und Wert der Löslichkeiten oder in sinkenden Molarwärmen der Stoffe oder des Lösungsmittels ihre Ursache haben.

Der Temperaturkoeffizient der Molarwärmen fällt dabei sehr stark ins Gewicht. So wird in (25a) für $c_f = c_0 + c_1 T + c_2 T^2 + c_3 T^3$ der Exponent in der Klammer für c_f (enormer Einfluss von c_1, c_2 und c_3):

$$\ln\left(\frac{T+10}{T}\right)c_0 + 5c_1 + \left(\frac{10T+50}{3}\right)c_2 + \left(\frac{30T^2 + 300T + 1000}{12}\right)c_3 \quad (!)$$

Verhältnis der Koeffizienten für $T = 300$, etwa $1:125:25000:250000$.

f. Die Gleichgewichtskonstante in Lösungen.

Aus (24a) ergibt sich:

$$K' = \Pi_2^{\mu}\left(\frac{\left(\frac{x}{x+1}\right)^x}{1+xy}\right)\Pi_1^{\mu}\left(\frac{1+xy}{\left(\frac{x}{x+1}\right)^x}\right)\cdot\frac{1}{e^{\frac{\Sigma\nu}{R}\int\left(\frac{dT}{T^2}\int c_f\,dT\right)}\cdot e^{\frac{Q_0'}{RT}}}\cdot\frac{\varkappa_2'}{\varkappa_1'}. \qquad (26)$$

Man sieht hier wieder, aus welchen Gründen es zweckmässig ist, zur Erforschung von k gerade die Grösse Γ zu wählen.

Denn in (26) steht die unbekannte Integrationskonstante $\frac{\varkappa_2'}{\varkappa_1'}$. Wir können sie bestimmen, indem wir auf Gasgleichgewichte zurückgehen.

Wir betrachten dazu dieselbe Reaktion wie bisher, und zwar im heterogenen System, das aus Gas und verdünnter Lösung bestehen mag.

Im Gasraum muss das Gleichgewicht der (in der vorigen Abhandlung berechneten) Konstanten K entsprechen, wo:

$$K = \frac{\Pi_1(C^{\nu})}{\Pi_2(C^{\nu})}\,\frac{e^{\Sigma\nu\alpha'}}{e^{\frac{\Sigma\nu}{R}\int\left(\frac{dT}{T^2}\int c_f\,dT\right)}\cdot e^{\frac{Q_0'}{RT}}}. \qquad (27)$$

Denn für die gesättigten Dämpfe aller Komponenten gelten ja die Gasgesetze, und so bleibt dann auch die Gegenwart des Dampfes vom Lösungsmittel einflusslos.

In der Flüssigkeit herrschen bei ausreichend rascher Diffusion Konzentrationen, die nach dem Henryschen Gesetz entsprechend dem Nernstschen Verteilungsgesetz[1]) ausnahmslos den Gaskonzentrationen proportional sind. Die Verteilungskoeffizienten sind noch Funktionen der Stoffe, des Lösungsmittels und der Temperatur. Es ist also:

$$K = K' \cdot \frac{a_1^{\nu_1} . a_2^{\nu_2} \ldots}{a_1'^{\nu_1'} \ldots} \quad \text{und} \quad k_1 = \frac{k_1'}{a_1^{\nu_1} . a_2^{\nu_2} \ldots}, \tag{28}$$

worin $a_1, a_2 \ldots a_1', a_2' \ldots$ die Verteilungskoeffizienten sind. Wir definieren jeden davon durch:

$$a = \frac{\text{Konzentration im Gas}}{\text{Konzentration in der Lösung}} = \frac{p'}{RT} \cdot \frac{Dm + dMx}{Dd}. \tag{29}$$

Darin haben p' und x die frühere Bedeutung, d und D sind die Dichten vom reinen Stoff, bzw. vom Lösungsmittel, m und M die bezüglichen Molekulargewichte.

In (29) ist vorausgesetzt, dass das Volumen verdünnter Lösungen sich additiv aus den Volumina der Bestandteile zusammensetzt. Das gilt recht angenähert. Streng allerdings ist der zweite Faktor in (29) gleich $V(1, x)$ zu setzen, wo $V(1, x)$ das Volumen der (gesättigten) Lösung von 1 Mol A in x Mol L bedeutet.

Kombinieren wir jetzt (26) mit (27) und (29) und heben gleiche Faktoren weg, so ist:

$$\frac{\Pi_1^{\mu}(C^{\nu})}{\Pi_2^{\mu}(C^{\nu})}\, e^{\Sigma \nu \alpha'} = \frac{\Pi_2^{\mu}\left\{\frac{\left(\frac{x}{x+1}\right)^x}{1+xy} \cdot \left(\frac{RT}{p'}\right)\left(\frac{Dd}{Dm + dMx}\right)\right\}}{\Pi_1^{\mu}\left\{\frac{\left(\frac{x}{x+1}\right)^x}{1+xy} \cdot \left(\frac{RT}{p'}\right)\left(\frac{Dd}{Dm + dMx}\right)\right\}} \cdot \frac{\varkappa_2'}{\varkappa_1'}. \tag{30}$$

Wir bringen $\frac{\varkappa_2'}{\varkappa_1'}$ (denn dieses wollen wir bestimmen) auf eine Seite und drücken die Konzentrationen C aus durch $\frac{p}{RT}$. Dann folgt:

$$\frac{\varkappa_2'}{\varkappa_1'} = \frac{e^{\Sigma \nu_2 \alpha'}\, \Pi_1^{\mu}\left\{\left(\frac{x}{x+1}\right)^x \frac{Dd}{Dm + dMx}\right\}}{e^{\Sigma \nu_1 \alpha'}\, \Pi_2^{\mu}\left\{\left(\frac{x}{x+1}\right)^x \frac{Dd}{Dm + dMx}\right\}}. \tag{31}$$

[1]) Siehe W. Nernst, Zeitschr. f. physik. Chemie 8, 110 (1891).

Schreiben wir die Gleichung an für nur eine der beiden inversen Reaktionen, so folgt:

$$\varkappa' = \frac{e^{\Sigma \mu \alpha}}{t} \cdot \Pi^{\mu} \left\{ \left(\frac{x+1}{x} \right)^{x} \cdot \frac{Dm + dMx}{Dd} \right\}. \tag{32}$$

Der erste Faktor der rechten Seite hat die Dimension $\frac{c}{t}$. Der zweite ist dimensionslos, der dritte hat die Dimension $c^{-\Sigma \mu}$. Die Dimensionsbedingung (21) ist also erfüllt.

Aus (32) folgt, dass für eine Reaktion vom Typus (1) allgemein das Produkt:

$$\Pi^{\mu} \left\{ \left(\frac{x+1}{x} \right)^{x} \cdot \frac{Dm + dMx}{Dd} \right\} = \text{Konstante} \tag{33}$$

sein muss. Es ist Kompensation zur Konstante möglich.

Es ist uns also gelungen, aus der Gleichgewichtsformel die Integrationskonstante als Produkt eines bekannten Faktors mit der Isochorenintegrationskonstante zu bestimmen. Diese schliesslich ergibt sich auch für die Formeln der vorigen Abhandlung unter Annahme des Nernstschen Theorems:

$$\Sigma \nu \alpha' = 0\,[1], \tag{34}$$

und damit ist auch hier die Theorie abgeschlossen.

Kombinieren wir jetzt (32) mit (24a), so wird:

$$k' = \Pi^{\mu} \left(\frac{V(1,x)}{1+xy} \right) \cdot \frac{e^{\Sigma \mu \alpha}}{t\, e^{\frac{\Sigma \mu}{R} \int \left(\frac{dT}{T^2} \int c_f\, dT \right)} \cdot e^{\frac{\Sigma \mu q_0'}{RT}}} \tag{35}$$

und für das Gleichgewicht in verdünnter Lösung wird:

$$K' = \frac{\Pi_2^{\mu}(V(1,x))}{\Pi_1^{\mu}(V(1,x)) \cdot e^{\frac{\Sigma \nu}{R} \int \left(\frac{dT}{T^2} \int c_f\, dT \right)} \cdot e^{\frac{q_0'}{RT}}} \cdot \frac{\Pi_1(1+xy)}{\Pi_2(1+xy)}. \tag{36}$$

Daraus ist auch der Einfluss des Mediums auf die Reaktionsisochore bei verdünnten Lösungen ersichtlich. Man sieht wieder, wie ausserordentlich fruchtbar die Einführung der Dampfdrucke in die Gleichungen ist.

---

[1]) Entsprechend van 't Hoffs Vermutung, dass ein Glied in k für reziproke ($e^{\Sigma \nu_1 \alpha'} = e^{\Sigma \nu_2 \alpha'}$), vielleicht für alle Reaktionen gleich sein, also nur für eine einzige Reaktion bestimmt werden müsste (vgl. vorige Abhandlung: Zusammenfassung Nr. 2 und Z. f. Elektroch. (1909); es könnte rein formal auch noch Temperaturfunktion sein, die zur Integrationskonstante noch hinzutritt, für die aber aus Massenwirkungsgesetz und Thermodynamik zunächst keine physikalische Bedeutung zu erkennen ist, dem entspräche das F, das wir in Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 56 (1909), Gl. (4) einführten. Die Berechnung gaskinetischer Messungen zeigt, dass sein Temperaturgang, wenn vorhanden, nur sehr klein sein kann, weshalb es bei unsern Ableitungen diesmal weggelassen wurde. Es tritt dann dies zu unsern Voraussetzungen.

Noch eine andere Beziehung wollen wir hier ableiten, die sich nur aus der Einführung des Verteilungssatzes ergibt und daher viel allgemeiner gilt, als (35) und (36):

Aus (28) folgt, dass die Geschwindigkeits*konstante* in einer Lösung gleich ist der im Gas multipliziert mit dem Produkt der zu den entsprechenden Potenzen erhobenen Verteilungskoeffizienten. Diese haben wir so definiert, dass:

$$a = \frac{1}{L} = \frac{T}{\beta . 273}. \tag{37}$$

Der Verteilungskoeffizient a ist gleich der reziproken Löslichkeit, die sich durch den Bunsenschen Absorptionskoeffizienten β ausdrücken lässt. Diese Beziehung bedeutet, dass das Lösevermögen die Reaktionsfähigkeit der gelösten Stoffe schwächt. Das kann man durch Beiziehen von Partialvalenzen der gelösten Stoffe, die vom Lösungsmittel abgesättigt werden, sehr anschaulich machen (Thiele)[1].

Den vorstehenden Ableitungen haftet ein praktisch sehr fühlbarer Mangel an. Ionenreaktionen lassen sich einstweilen danach nicht berechnen. Denn der Begriff der Löslichkeit eines Ions ist noch nicht definierbar. Die Dampfdrucke liessen sich allenfalls durch osmotische Grössen ersetzen. Aus diesen Gründen habe ich mich entschlossen, Zahlen, die mit einer Anzahl vereinfachender Annahmen für die Esterverseifung berechnet wurden und zum grössten Teil mit den Versuchen sehr gut übereinstimmen, noch nicht bekannt zu geben. Sie sind unter Benutzung der Winklerschen Beziehung, die den Temperaturkoeffizienten von β zu berechnen erlaubt, ermittelt und ergeben daher eine quantitative Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und innerer Reibung des Lösungsmittels, die einander antibat sind.

Die nächste Aufgabe ist, für die aufgestellten Formeln Zahlenmaterial festzustellen und sie auf solche Fälle zu erweitern, wo Ionen, unbegrenzt mischbare Stoffe oder merkliche Verdünnungswärmen vorkommen. Die letztere Frage ist wohl ohne besondere Schwierigkeit zu lösen. Diese Aufgaben werden den Gegenstand der folgenden Abhandlungen bilden.

Zusammenfassung.

1. Nur gestützt auf Thermodynamik, Massenwirkungsgesetz und Verteilungssatz, sowie zum Teil auf die Nernstsche Deutung der Isochorenintegrationskonstante bei Gasen wurde die Geschwindigkeitskonstante k' ermittelt als eine bekannte Funktion der Zeiteinheit, thermischer

---

[1]) Lieb. Ann. **306**, 87 (1899).

Daten der Komponenten (Bildungswärme der kondensierten Stoffe aus den Atomen beim absoluten Nullpunkt, Molarwärmen der kondensierten Stoffe, Volumen der gesättigten Lösung der Stoffe im Lösungsmittel).

2. Auf demselben Wege wurde die Gleichgewichtskonstante für Lösungen bestimmt und ihre Temperaturabhängigkeit als eine teilweise Funktion des Lösungsmittels erkannt.

3. Ebenso, aber unabhängig vom Verteilungssatz und der Nernstschen Deutung der Isochorenintegrationskonstante wurde der Geschwindigkeitstemperaturkoeffizient als eine ähnliche, nunmehr bekannte Funktion entwickelt.

4. Als Ursachen für Umkehrpunkte in der Temperaturkurve des Geschwindigkeitskoeffizienten wurden mit steigender Temperatur sinkende Molarwärmen von Lösungsmittel oder den Stoffen erkannt oder auch einander entgegenlaufende Löslichkeiten der Stoffe. Die erstere Ursache liegt wahrscheinlich den Maxima bei der Esterverseifung zugrunde.

5. Die Elimination des Lösungsmitteleinflusses konnte durchgeführt werden.

6. Die Gültigkeitsgrenze der Formeln (Gültigkeit der Gasgesetze und des Verteilungssatzes für alle Dämpfe, geringe gegenseitige Löslichkeit, Fehlen von Verdünnungswärmen) wurde streng festgelegt.

Freiburg i. B., Physik.-chem. Institut der Universität.

6. April 1909.

Diffusionsgeschwindigkeit und Teilchengrösse disperser Systeme.

Von

The Svedberg.

(Eingegangen am 3. 4. 09.)

Die von A. Einstein[1]) und M. von Smoluchowski[2]) auf molekularkinetischer Grundlage ausgearbeitete Theorie für die Bewegungen von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen findet für den Diffusionskoeffizienten den Wert:

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\eta P} \quad \text{(Einstein)},$$

$$D = \frac{64}{27} \cdot \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\eta P} \quad \text{(v. Smoluchowski)},$$

wo: R die Konstante der allgemeinen Zustandsgleichung der Gase,
T die Temperatur (in absoluter Zählung),
N die wirkliche Anzahl der Moleküle in einem g-Molekül,
η die Viskosität des Dispersionsmittels,
P den Radius des kugelförmig gedachten Teilchens alles in cgs-Einheiten gerechnet bedeuten.

Für zwei verschiedene disperse Systeme 1 und 2 hat man im allgemeinen:

$$D_1 = k \cdot \frac{RT_1}{N} \frac{1}{6\pi\eta_1 P_1},$$

$$D_2 = k \cdot \frac{RT_2}{N} \frac{1}{6\pi\eta_2 P_2}.$$

Haben die beiden Systeme gleiche Dispersionsmittel und gleiche Temperatur, so ist:

$$\eta_1 = \eta_2, \qquad T_1 = T_2,$$

und also:

$$D_1 = k_1 \frac{1}{P_1}, \qquad D_2 = k_2 \frac{1}{P_2},$$

[1]) Ann. der Physik (4) **17**, 549 (1905); (4) **19**, 371 (1906).

[2]) Ann. der Physik (4) **21**, 756 (1906).

d. h.:
$$\frac{D_1}{D_2} = \frac{P_2}{P_1}.$$

Unter diesen Umständen fordert also die molekularkinetische Theorie umgekehrte Proportionalität zwischen Diffusionskoeffizienten und Teilchengrösse.

Um die Gültigkeit dieser Beziehung experimentell zu prüfen, habe ich einige Diffusionsversuche mit kolloiden Lösungen verschiedener Teilchengrösse ausgeführt.

Nach Zsigmondys „Phosphormethode“[1]) wurde ein rubinrotes Goldsol von der Konzentration $1{\cdot}5 . 10^{-4}$-norm. durch Reduktion von $1{\cdot}5 . 10^{-4}$-norm. $AuCl_3$ bereitet. Die Lösung zeigte, im Ultramikroskop betrachtet, einen nicht auflösbaren deutlichen, aber schwachen Lichtkegel. Nach den Bestimmungen und Berechnungen von Zsigmondy[2]) ist die Teilchengrösse einer solchen Lösung etwa 1—3 $\mu\mu$.

Anderseits wurde nach der Zsigmondyschen „Formolmethode“[3]) ein Goldsol von der Konzentration $1{\cdot}5 . 10^{-4}$-norm. durch Reduktion von $1{\cdot}5 . 10^{-4}$ $AuCl_3$ bereitet, das bei der ultramikroskopischen Prüfung eine Teilchengrösse von 20—30 $\mu\mu$ zeigte.

Diese beiden Lösungen wurden dann in Pergamentpapierschläuchen gegen reines Leitfähigkeitswasser dialysiert, und zwar unter Innehalten folgender Vorsichtsmassregeln. Die Gefässe waren aus Jenaer Glas. Die Pergamentschläuche waren vorher während zwei Wochen mit mehrmals erneutem Wasser „ausgelaugt“ worden und dann auf ihre Dichtigkeit teils durch Prüfen mit Wasserdruck, teils durch zweitägige Dialyse eines „grobkörnigen“ Goldsols (etwa 60 $\mu\mu$) und kolorimetrische Untersuchung des Aussenwassers nach dem von mir früher[4]) angegebenen Verfahren untersucht.

Die Dialysierflächen betrugen in beiden Fällen 360 qcm, die Volumina der Goldsole je 50 ccm, die Volumina des Aussenwassers je 450 ccm. Die Temperatur war etwa 17°. Gleichzeitig mit den Goldsoldialysen wurde ein Dialysierversuch in blanco ausgeführt.

Nach Verlauf von 340 Stunden wurde die Farbstärke des Aussenwassers der beiden Dialysatoren kolorimetrisch nach dem obenerwähnten Verfahren[5]) bestimmt. Dabei ist zu bemerken, dass es in diesem Falle

[1]) Zur Erkenntnis der Kolloide. Jena 1905.
[2]) Z. f. Elektroch. **12**, 633 (1906).
[3]) Siehe z. B. Zeitschr. f. physik. Chemie **56**, 69 (1906).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 624 (1909).
[5]) Svedberg, loc. cit.

notwendig war, das Nullrohr nicht mit reinem Wasser, sondern mit der Dialysierflüssigkeit des Dialysierversuches in blanco zu füllen, weil das Pergamentpapier im Laufe der Zeit einen gelblichroten Farbstoff abgab.

Die Bestimmungen sind in Tabelle 1 verzeichnet.

Tabelle 1.

Teilchengrösse in $\mu\mu$	Konz. der Innenflüssigkeit des Dialysators in Norm.	Konz. der Aussenflüssigkeit des Dialysators in Norm.	Verhältnis der beiden Konzentrationen
1— 4	$1{\cdot}5 \,.\, 10^{-4}$	$1{\cdot}5 \,.\, 10^{-6}$	100
20—30	$1{\cdot}5 \,.\, 10^{-4}$	$1{\cdot}3 \,.\, 10^{-7}$	1200

Die reziproken Werte der Verhältnisse der Konzentrationen $^1/_{200}$ und $^1/_{1200}$ sind Masszahlen für die Diffusionsgeschwindigkeit, d. h.:

$$D_1 = a \,.\, {}^1/_{100},$$

$$D_2 = a \,.\, {}^1/_{1200}.$$

Ferner war:

$$2P_1 = 1\text{—}4\,\mu\mu,$$

$$2P_2 = 20\text{—}30\,\mu\mu.$$

In der Tat ist $\frac{^1/_{100}}{^1/_{1200}}$ annähernd gleich $\frac{20-30}{1-4}$, d. h. die von der molekularkinetischen Theorie geforderte Bedingung $\frac{D_1}{D_2} = \frac{P_2}{P_1}$ ist bestätigt worden.

Mit der obigen Versuchsanordnung können nur relative Bestimmungen ausgeführt werden. Um absolute Werte der Diffusionskoeffizienten zu erhalten, muss man Versuche mit freier Diffusion machen. Ich habe auch einige solche Messungen ausgeführt.

Gemessen wurde der Diffusionskoeffizient einer kolloiden wässerigen Goldlösung von möglichst kleiner Teilchengrösse und mässiger Konzentration. Dieselbe war nach der „Phosphormethode" von Zsigmondy[1]) unter sorgfältigem Innehalten aller Vorsichtsmassregeln hergestellt und zeigte sich optisch fast völlig leer. Die Farbe war bräunlichrot. Für die Teilchengrösse solcher Lösungen hat Zsigmondy durch vergleichende ultramikroskopische Schätzungen den Wert 1 $\mu\mu$ gefunden[2]).

Die Versuchsanordnung war derjenigen von Scheffer[3]) und Arrhenius[4]) ganz analog. In zylindrischen Flaschen aus Jenaer Geräteglas

[1]) Siehe: Zur Erkenntnis der Kolloide, Jena 1905 und Zeitschr. f. physik. Chemie 56, 65 (1906).

[2]) Z. f. Elektroch. 12, 633 (1906).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie 2, 390 (1883).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie 10, 51 (1892).

Tabelle 2.

Nr. der Flasche	Anfangszeit der Diffusion	Schlusszeit der Diffusion	Diffusionszeit in Tagen (= 24 Stdn.)	Mittlere Temp. in Celsiusgraden	Konz. des Goldsols in Mol/Liter	Konz. des Harnstoffs in %
1	12./3. 09 kl.	29./3. 09 kl.	17·42	11·7	$1 . 10^{-4}$	0·5
	$11^h 10^m$ v. M.	$9^h 45^m$ v. M.	"	"	"	"
			"	"	"	"
			"	"	"	"
2	12./3. 09 kl.	30./3. 09 kl.	17·89	11·7	$1 . 10^{-4}$	0·5
	$1^h 10^m$ n. M.	$10^h 30^m$ v. M.	"	"	"	"
			"	"	"	"
			"	"	"	"
3	12./3. 09 kl.	30./3. 09 kl.	17·80	11·7	$1 . 10^{-4}$	5·0
	$5^h 50^m$ n. M.	$1^h 0^m$ n. M.	"	"	"	"
			"	"	"	"
			"	"	"	"

wurden mit Hilfe eines Kapillartrichters je 450 ccm Goldhydrosol unter 1800 ccm reinem Wasser geschichtet.

Um das Übereinanderschichten von Wasser und Goldsol zu ermöglichen, war es notwendig, das spez. Gewicht des letztern etwas zu erhöhen. Diesbehufs wurde zu dem Goldsol reiner Harnstoff zugesetzt, der eine so gut wie elektrisch nichtleitende wässerige Lösung gibt und keine koagulierende Wirkung auf das Gold ausübt.

Die gefüllten Flaschen wurden in ein grosses Wasserbad, das sich in einem Zimmer von annähernd konstanter Temperatur befand, versenkt und während etwa 17 Tagen sich selbst überlassen. Nach Verlauf dieser Zeit entleerte ich die Flaschen in der von Scheffer und Arrhenius beschriebenen Weise durch Verdrängung mit reinem Schwefelkohlenstoff und bestimmte kolorimetrisch den Goldgehalt in je 450 ccm. Für die tiefern, farbstärkern Schichten wurde ein Donnansches Kolorimeter (von F. Köhler-Leipzig) verwendet; die Konzentrationen der obern Schichten bestimmte ich mit Hilfe von langen Röhren in der von mir früher[1]) angegebenen Weise.

Die Tabelle 2 enthält das experimentelle Material und die daraus mit Hilfe der Stefan-Schefferschen Tabellen[2]) berechneten Diffusionskoeffizienten. h in der Tabelle 2 ist eine Quantität aus den Stefan-Schefferschen Formeln, die gleich der halben Höhe einer Diffusionsschicht von 450 ccm ist.

Tabelle 3 enthält die einzelnen Werte von $2h$ für die verschiedenen Flaschen.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 624 (1909).

[2]) Scheffer, loc. cit.

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Schicht-nummer von oben her gerechnet	Absolute Konz. des Goldes in Mol/Liter	Relative Konz. des Goldes	h^2	D	D Mittel
I	$3.1 . 10^{-7}$	3·1	3·07	0·26	
II	$3.3 . 10^{-6}$	33	„	0·21	
III	$3.3 . 10^{-5}$	330	„	—	
IV	$6.3 . 10^{-5}$	630	„	0·31	0·26
I	$5.0 . 10^{-7}$	5	3·07	0·30	
II	$7.6 . 10^{-6}$	76	„	0·35	
III	$3.2 . 10^{-5}$	320	„	—	
IV	$6.6 . 10^{-5}$	660	„	0·24	0·30
I	$5.0 . 10^{-7}$	5	2·89	0·28	
II	—	—	„	—	
III	$2.4 . 10^{-5}$	240	„	—	
IV	$6.6 . 10^{-5}$	660	„	0·23	0·25

Tabelle 3.

	Flasche 1	Flasche 2	Flasche 3
$2h$ für Schicht IV	3·6 cm	3·8 cm	4·0 cm
„ „ „ III	3·7 „	3·4 „	3·4 „
„ „ „ II	3·4 „	3·2 „	3·2 „
„ „ „ I	3·3 „	3·6 „	3·1 „
	3·5 cm	3·5 cm	3·4 cm

Die mit III bezeichneten Schichten sind für die Berechnung der Diffusionskoeffizienten nicht benutzt worden, weil die Versuchsfehler für dieselben, wie Scheffer hervorgehoben hat, extrem gross ausfallen können.

Dass es sich bei diesen Versuchen wirklich um Diffusionsvorgänge handelt und nicht um Konzentrationsverschiedenheiten infolge zufälliger Strömungen in den Flaschen, zeigt die gute Übereinstimmung des aus den verschiedenen Schichtkonzentrationen einer und derselben Flasche berechneten Diffusionskoeffizienten. Dass der Zusatz von Harnstoff keinen merklichen Einfluss auf die Diffusionsgeschwindigkeit des Goldes ausübt, zeigt die gute Übereinstimmung zwischen den Werten des Diffusionskoeffizienten für die Flaschen 1 und 2 einerseits und für die Flasche 3 anderseits.

Als Mittelwert der acht Bestimmungen des Diffusionskoeffizienten erhalten wir also:

$$D_{11 \cdot 7^{\circ}} = 0{\cdot}27.$$

Mit Hilfe der Einstein-Smoluchowskischen Formel:

$$D = k \cdot \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi\eta P} \quad \begin{cases} k = 1 \text{ Einstein} \\ k = {}^{64}/_{27} \text{ v. Smoluchowski} \end{cases}$$

können wir nun die Lineardimensionen der Teilchen berechnen und durch Vergleich mit den von Zsigmondy auf ultramikroskopischem Wege gefundenen Werten die absolute Gültigkeit der Formel prüfen.

Nehmen wir:

$$R = 8{\cdot}31 \,.\, 10^7$$
$$N = \quad 7 \,.\, 10^{23}$$

an, so erhalten wir für die Teilchengrösse die in Tabelle 4 verzeichneten Werte.

Tabelle 4.

Temp. in absoluter Zählung	η in cgs-Einheiten	D in cgs-Einheiten	Teilchengrösse (Diameter) berechnet mit *Einsteins* Formel	Teilchengrösse berechnet mit *v. Smoluchowskis* Formel	Teilchengrösse nach *Zsigmondy*
284·7	0·012	$\frac{0{\cdot}27}{24\,.\,60\,.\,60}$	0·94 $\mu\mu$	2·16 $\mu\mu$	1 $\mu\mu$

Die Übereinstimmung ist ganz überraschend gut.

Tabelle 5.

Substanz	T in absoluter Zählung	D in cgs-Einheiten[1])	η in cgs-Einheiten[1])	Durchmesser der Moleküle in $\mu\mu$ mit *Einsteins* Formel berechnet	Durchmesser der Moleküle in $\mu\mu$ mit *Smoluchowskis* Formel berechnet	Durchmesser der Moleküle in $\mu\mu$ nach der kinetischen Gastheorie[2])
H_2	283	$\frac{3{\cdot}75}{24\,.\,60\,.\,60}$	0·013	0·06	0·16	0·18
O_2	295	$\frac{1{\cdot}62}{24\,.\,60\,.\,60}$	0·010	0·20	0·46	0·23
Cl_2	285	$\frac{1{\cdot}22}{24\,.\,60\,.\,60}$	0·012	0·20	0·50	0·31
Br_2	285	$\frac{0{\cdot}8}{24\,.\,60\,.\,60}$	0·012	0·32	0·76	—
J_2	285	$\frac{0{\cdot}5}{24\,.\,60\,.\,60}$	0·012	0·52	1·20	—

[1]) Aus Landolt-Börnsteins Tabellen, dritte Aufl. 1905.

[2]) Sutherland, Phil. Mag. [6] 17, 320.

Nachdem wir also die Einstein-Smoluchowskische Beziehung zwischen Diffusionskoeffizienten und Radius der Teilchen sowohl relativ als absolut gültig gefunden haben, kann es von Interesse sein, aus bekannten Werten des Diffusionskoeffizienten molekulardisperser Systeme die absoluten Dimensionen der Moleküle mit Hilfe der Einstein-Smoluchowskischen Formel zu berechnen.

In Tabelle 5 habe ich für wässerige Lösungen von Wasserstoff, Sauerstoff, Chlor, Brom und Jod die so berechneten Werte zusammengestellt und mit früher bekannten Werten verglichen.

Auch in diesem Falle ist die Übereinstimmung bemerkenswert gut.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Chemisches Universitätslaboratorium Upsala, April 1909.

Die Berechnung der kritischen Temperatur einer associierten Flüssigkeit aus Oberflächenspannungsergebnissen.

Von

J. Livingston R. Morgan[1]).

(Beitrag aus den Havemeyer Laboratories der Columbia University.)

(Eingegangen am 3. 2. 09.)

Theoretisches.

Nach Ramsay und Shields[2]) lassen sich die Flüssigkeiten in zwei grosse Klassen einteilen. Die zu der ersten gehörenden, die sogenannten nichtassociierten Flüssigkeiten folgen dem Gesetz:

$$\gamma_1 \left(\frac{M}{d_1}\right)_{t_1}^{2/3} = k \,.\, (t_c - t_1 - 6), \tag{1}$$

wo der Definition nach:

$$k = \frac{\gamma_1 \left(\frac{M}{d_1}\right)_{t_1}^{2/3} - \gamma_2 \left(\frac{M}{d_2}\right)_{t_2}^{2/3}}{t_1 - t_2} \;^{3)} \tag{2}$$

ist, während die andern dies nicht tun. Die Eigentümlichkeit dieser letztern Klasse der sogenannten associierten Flüssigkeiten besteht darin, dass die nach der Definition (2) berechneten k-Werte keine Konstante darstellen.

Man ersieht, dass, wie Ramsay und Shields schon hervorgehoben haben, die kritische Temperatur einer Flüssigkeit der ersten Klasse aus den bei zwei verschiedenen Temperaturen beobachteten Werten von $\gamma \left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$ berechnet werden kann, indem man zunächst mit Hilfe von

---

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von W. Neumann.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 433—475 (1893).

[3]) Hierin sind γ die Oberflächenspannung in Dynen pro cm, M das Molekulargewicht, d_1 und d_2 die Dichten bei den Temperaturen t_1 und t_2, t_c die kritische Temperatur der Flüssigkeit und k eine Konstante von einem mittlern Wert von 2·12 Erg.

(2) für die in Rede stehende Flüssigkeit den genauen Wert von k ermittelt, dann diesen mit einem der Werte von $\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$ in (1) substituiert und nach t_c, der kritischen Temperatur, auflöst. Dieses Verfahren ist selbstverständlich nur eine Extrapolation zur Auffindung der Temperatur, bei welcher der Ausdruck $\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$ gleich Null werden würde, denn das müsste die kritische Temperatur (oder ein Punkt 6° darunter) sein, da bei der kritischen Temperatur (oder diesem Punkt 6° unterhalb derselben) alle Unterschiede zwischen einer Flüssigkeit und ihrem Dampf verschwinden müssen, ebenso wie der Meniskus, der beide für gewöhnlich trennt.

Für associierte Flüssigkeiten existiert, da k sich nicht als konstant erweist, keine ähnliche allgemeine Methode zur Berechnung der kritischen Temperatur aus Oberflächenspannungsresultaten. Der Zweck dieser Abhandlung ist die Angabe einer solchen Methode und die Prüfung derselben an den Ergebnissen von Ramsay und Shields.

Die funktionelle Beziehung zwischen dem Ausdruck $\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$ und der Temperatur ist augenscheinlich bisher nur in der von Ramsay und Shields benutzten Form (1) aufgestellt worden, wo die Temperatur nicht in der üblichen Weise vom Schmelzpunkt des Eises als Nullpunkt aufwärts, sondern von dem als Nullpunkt genommenen kritischen Punkt abwärts gezählt wird. Dieses Verfahren war seinerzeit vielleicht das beste für ihre Zwecke, denn es legte mehr Gewicht auf die Tatsache, auf die sie die Aufmerksamkeit lenkten, dass nämlich der Ausdruck $\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$ für alle nichtassociierten Flüssigkeiten bei entsprechenden Temperaturen annähernd den gleichen Wert besitzt, d. h. also bei denjenigen Temperaturen, die von den kritischen Temperaturen gleichweit entfernt sind.

Es ist indessen möglich, diese funktionelle Beziehung in anderer Form, ohne Benutzung der kritischen Temperatur, auszudrücken; und diese Form ist, wie sich zeigen wird, vorzuziehen, denn sie führt zu einem befriedigendern und allgemeinern Resultat, da sie sich nicht nur auf nichtassociierte Flüssigkeiten anwenden lässt, sondern mit einer geringfügigen Änderung auch auf diejenigen, für welche Ramsay und Shields das k nicht konstant fanden, d. h. also auf associierte Flüssigkeiten.

Für nichtassociierte Flüssigkeiten kann, da $\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$ eine line-

are Funktion der Temperatur ist, diese Beziehung in der einfachen Form geschrieben werden:

$$\gamma\left(\frac{M}{d}\right)_t^{2/3} = A + Bt, \tag{3}$$

darin bedeutet A den Wert von $\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$ für die fragliche Flüssigkeit bei 0°, B die Änderung von $\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$ pro Grad und t die Zentigradtemperatur. Während A hier für jede Flüssigkeit einen andern Wert haben wird, ist B für alle nichtassociierten Flüssigkeiten nahezu eine Konstante, denn der Definition nach ist es identisch mit dem Ausdruck k von Ramsay und Shields; es besitzt einen negativen Wert, denn $\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$ nimmt mit zunehmender Temperatur ab. Das kann natürlich durch Differentiation von (3) mit $\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$ und t als Variable gezeigt werden, wobei wir finden:

$$\frac{d}{dt}\left[\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}\right] = B = k.$$

Gleichung (3) lässt sich dann in der Gestalt schreiben:

$$\gamma\left(\frac{M}{d}\right)_t^{2/3} = \gamma\left(\frac{M}{d}\right)_0^{2/3} + kt, \tag{4}$$

wo nach (1):

$$\gamma\left(\frac{M}{d}\right)_0^{2/3} = A = k\,(t_c - 6) \text{ ist.}$$

Um die kritische Temperatur der nichtassociierten Flüssigkeit nach (4) zu finden, braucht man nur das linke Glied $\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$ gleich Null zu setzen und den Wert von t zu suchen, der dieses Glied gleich Null werden lässt. Diese Temperatur ist nach der Arbeit von Ramsay und Shields gewöhnlich 6° niedriger als die kritische Temperatur. Wenn wir so verfahren, finden wir:

$$\gamma\left(\frac{M}{d}\right)_{t_c-6}^{2/3} = 0 = \gamma\left(\frac{M}{d}\right)_0^{2/3} + k\,(t_c - 6),$$

oder:

$$t_c = \frac{\gamma\left(\frac{M}{d}\right)_0^{2/3}}{k} + 6, \tag{5}$$

woraus wir, wenn wir den Wert von $\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$ für die Flüssigkeit bei 0^0 und die allgemeine Konstante k oder ihren spezifischen Wert kennen, t_c, die kritische Temperatur, zu berechnen vermögen.

Obgleich die Gleichungen (3) und (5) zu denselben Werten führen würden, die schon von Ramsay und Shields für die kritischen Temperaturen nichtassociierter Flüssigkeiten gefunden worden sind (1), so gewähren sie infolge ihrer Form eine leichtere Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate auf die experimentellen Resultate zwecks genauer Auswertung des Ausdruckes B ($= k$) als die von ihnen benutzte Form, und diese Methode, die die gleiche Möglichkeit für Fehler in allen Ergebnissen zulässt, führt zu viel schöner gleichmässigen Kurven, als solche, die sich durch graphische Darstellung der Resultate erhalten lassen. Wenn dann die Mittelwerte von A und B aus der Betrachtung aller Resultate aufgefunden worden sind, kann der eine endgültige Wert der kritischen Temperatur mit Hilfe von (5) berechnet werden. Diese Methode würde auch wahrscheinlich zu bessern allgemeinen Mittelwerten von k führen, als der jetzt angenommene und aus der Form (2) berechnete[1]).

Wenn die Flüssigkeit associiert, d. h. wenn k nicht konstant ist, und $\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$ nicht mehr eine lineare Funktion der Temperatur ist, so

[1]) Um die Werte von A und B (3) nach der Methode der kleinsten Quadrate zu finden, werden die verschiedenen n_1-Werte von $\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$ zusammen mit den ihnen entsprechenden Werten der Temperatur t_1 in die n Gleichungen von der Form (3), von denen jede zwei Unbekannte A und B hat, eingesetzt. Dann wird jede dieser n Gleichungen mit dem Koeffizienten seines A (hier 1) multipliziert, und die Summe dieser so behandelten n Gleichungen wird als Normalgleichung 1 genommen. Danach wird jede der ursprünglichen n Gleichungen mit dem Koeffizienten ihres B, d. h. mit t_1 multipliziert, und die Summe der n auf diese Weise behandelten Gleichungen wird als Normalgleichung 2 betrachtet. Die simultane Lösung dieser beiden Normalgleichungen nach A und B gibt dann deren Mittelwerte. Diese nach der erwähnten Methode gefundenen Werte sind so beschaffen, dass die Summe der Quadrate der Abweichungen (Restglieder), die in den ursprünglichen n Gleichungen beobachtet werden, wenn man die Werte der Unbekannten A und B, wie sie gefunden wurden, in ihnen substituiert, ein Minimum ist, und die Summe der Restglieder selbst bei algebraischer Addition gleich Null wird.

Falls drei an Stelle von zwei Konstanten vorliegen, wird eine dritte Normalgleichung gewonnen, indem man die Summe der n ursprünglichen Gleichungen, nachdem jede mit dem Koeffizienten ihrer dritten Konstante multipliziert worden ist, bildet. Aus diesen drei Normalgleichungen können dann die drei unbekannten Konstanten simultan ausgewertet werden.

kann die Gleichung anwendbar gemacht werden, indem man ein drittes (wie B, ebenfalls negatives) Glied hinzufügt, dessen Koeffizient durch das Quadrat der Temperatur dargestellt wird. Gleichung (3) wird dann für associierte Flüssigkeiten in die Form übergeführt:

$$\gamma\left(\frac{M}{d}\right)_t^{2/3} = A + Bt + Ct^2, \tag{6}$$

wo, wie in (3) A gleich dem Wert von $\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$ bei 0° ist. Differentiiert man (6) mit $\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$ und t als Variable, so findet man:

$$\frac{d}{dt}\left[\gamma\left(\frac{M}{d}\right)_t^{2/3}\right] = k_t = B + 2Ct, \tag{7}$$

woraus ohne weiteres zu ersehen ist, dass $B = k_0$, d. h. B ist gleich dem Wert von k bei 0°. Durch Differentiation von (7) mit k und t als Variable, erhalten wir:

$$\frac{dk}{dt} = 2C,$$

oder:

$$C = {}^1/_2 \frac{dk}{dt}.$$

Durch Substitution dieser Werte von A, B und C in Gleichung (6) finden wir für associierte Flüssigkeiten:

$$\gamma\left(\frac{M}{d}\right)_t^{2/3} = \gamma\left(\frac{M}{d}\right)_0^{2/3} + k_0 t + {}^1/_2 \frac{dk}{dt} t^2, \tag{8}$$

oder:

$$\gamma\left(\frac{M}{d}\right)_t^{2/3} = \gamma\left(\frac{M}{d}\right)_0^{2/3} + \left(k_0 + {}^1/_2 \frac{dk}{dt} t\right) t,$$

im Gegensatz zu dem Wert:

$$\gamma\left(\frac{M}{d}\right)_t^{2/3} = \gamma\left(\frac{M}{d}\right)_0^{2/3} + kt,$$

den wir oben für nichtassociierte Flüssigkeiten fanden.

Während, wie wir gesehen haben, für nichtassociierte Flüssigkeiten:

$$k = \text{konstant}$$

ist, gilt für associierte Flüssigkeiten gemäss Gleichung (7):

$$k_t = k_0 + \frac{dk}{dt} \cdot t. \tag{9}$$

Demnach ist k für associierte Flüssigkeiten eine lineare Funktion der Temperatur und nimmt mit der Temperatur bis

zum kritischen Punkt zu, wo es seinen maximalen Wert erreicht. Das Verhalten von k für associierte Flüssigkeiten bei Änderung der Temperatur ist daher ähnlich demjenigen von $\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$ für nichtassociierte Flüssigkeiten; beide sind lineare Funktionen der Temperatur. Während aber $\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$ beim kritischen Punkt (oder 6° darunter) gleich Null ist, hat hier k seinen höchsten Wert, und bei dem negativen Wert der kritischen Temperatur (oder 6° darüber) würde, wenn eine solche Temperatur erreichbar wäre, k gleich Null sein. Bei 0° beträgt der Wert von k die Hälfte seines Maximalwertes.

Zur Berechnung der kritischen Temperatur einer associierten Flüssigkeit können wir natürlich entweder (8) oder (9) verwenden. Mit (8) finden wir selbstverständlich, gerade wie mit (4), den Wert $(t_c - 6)$, der die Gleichung befriedigt, wenn $\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$ gleich Null gemacht wird. Die kritische Temperatur wird dann einer der beiden möglichen Werte sein (welcher davon, würde jedenfalls immer ganz offenbar sein), die sich durch Lösung der Gleichung:

$$t_c = 6 - \frac{k_0}{\frac{dk}{dt}} \pm \sqrt{\frac{\gamma\left(\frac{M}{d}\right)_0^{2/3}}{1/2\,\frac{dk}{dt}} + \left(\frac{k_0}{\frac{dk}{dt}}\right)^2} \tag{10}$$

ergeben.

Verwenden wir Gleichung (9) zu diesem Zwecke, so finden wir die Temperatur auf, bei der k gleich Null wird. Diese wird dann natürlich, nach dem, was oben gesagt wurde, 6° über dem negativen Wert der kritischen Temperatur liegen. Wir haben z. B., wenn wir $t = -(t_c - 6)$ substituieren:

$$0 = k_0 + \frac{dk}{dt}\left(-(t_c - 6)\right),$$

d. h.:

$$t_c = \frac{k_0}{\frac{dk}{dt}} + 6. \tag{11}$$

Der maximale Wert von k kann nach dem, was wir schon gesehen haben, selbstverständlich entweder durch Multiplikation des k-Wertes für 0° mit 2 oder durch Auflösung der Gleichung:

$$k_{\text{max.}} = k_0 + \frac{dk}{dt}\left(t_c - 6\right) \tag{12}$$

gefunden werden, was natürlich praktisch dasselbe ist, da:

$$k_0 = \frac{dk}{dt}\left(t_c - 6\right).$$

Konstante, aber abnorme Werte von k.

Dieser Gedanke eines Maximalwertes von k, der nicht dem mittlern allgemeinen Wert 2·12 gleich zu sein braucht, ist natürlich wichtiger für die Berechnung des Associationsfaktors, als für die Berechnung der kritischen Temperatur. Wie aber hier bemerkt sei, lässt sich mit Hilfe von (1) unter der Annahme, dass die kritische Temperatur der wichtige Faktor für die Bestimmung des k-Wertes ist, an den Ergebnissen von Ramsay und Shields zeigen, dass etwas Derartiges keineswegs unwahrscheinlich und ungewöhnlich ist.

So finden sie für Aceton, das sie als associierte Flüssigkeit betrachten, die folgenden Resultate:

Aceton.

t	$\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	k
16·8	406·1	
		1·818
46·4	352·3	
		1·818
78·3	294·3	

Betrachten wir diesen abnormen Wert von k als konstant, so finden wir mit Hilfe von (1) die kritische Temperatur zu 246·2°, während experimentell die Werte 246·1, 237·5, 234·4 und 232·8° gefunden worden sind[1]). Damit sich der niedrigste dieser Werte 232·8° ergeben sollte, müsste k nur wenig grösser sein, nämlich 1·93, also immer noch viel niedriger als der mittlere allgemeine Wert 2·12.

Des weitern finden Ramsay und Shields die folgenden Ergebnisse:

Propionsäure.

t	$\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$	k
16·6	466·3	
		1·446
46·4	423·2	
		1·443
79·6	375·3	
		1·390
132·5	301·8	

k bleibt hier innerhalb der Versuchsfehler ebenfalls praktisch konstant. Durch Verwendung des Wertes $\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$ bei 16·6°, wo k = 1·446 ist, finden wir 345° als kritische Temperatur, während die in den „Tabellen" angegebenen experimentellen Werte 339·9, 337·6 und

[1]) Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, Tabellen, S. 182 (1905).

326·8° sind. Auch hier müsste k nur wenig grösser und konstant sein, um eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Versuch zu ergeben.

Es muss demnach zugestanden werden, dass ausser den Flüssigkeiten, die einen konstanten normalen Wert von k zeigen, und denjenigen, die einen k-Wert geben, welcher eine beim kritischen Punkt ihren Maximalwert erreichende Temperaturfunktion darstellt, wir auch eine Klasse haben, die einen konstanten aber abnormen Wert von k besitzt. Natürlich darf hierbei nicht vergessen werden, dass Resultate nur in geringer Anzahl vorliegen, und dass selbst ein kleiner Fehler in $\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$ oder t einen grossen Fehler in k hervorbringen würde. Dies ist möglicherweise die Ursache der geringen Abnahme, die bei Propionsäure ebenso wie in einigen andern Fällen beobachtet worden ist.

Ob die obigen k-Werte langsam erreicht werden, d. h. bei den niedrigern Temperaturen kleiner waren, oder ob sie innerhalb der ganzen Temperaturskala konstant sind, lässt sich selbstverständlich aus Mangel an experimentellen Zahlen für jene Temperaturen nicht entscheiden. Nach unsern obigen Erörterungen erscheint es indessen notwendig, dass sie entweder durch das ganze Gebiet hindurch konstant, obgleich abnorm sind, oder kontinuierlich aber sehr allmählich bis zum kritischen Punkt zunehmen, bei welchem sie einen Maximalwert erreichen würden. Des weitern kann das Maximum in diesen Fällen kaum einen annähernd so hohen Wert wie 2·12 besitzen, auch ist es nicht wahrscheinlich, dass der Maximalwert bei irgend einer Temperatur unterhalb des kritischen Punktes erreicht werden könnte. Andere Untersuchungen von andern Forschern haben ebenfalls gezeigt, dass andere Flüssigkeiten (HJ, HBr, H_2S, H_3P und HCl) k-Werte besitzen, die konstant, aber abnorm niedrig sind. Auch diese führen nach (1) zu richtigen kritischen Temperaturen, wenn die spezifischen Werte von k benutzt werden.

Anwendung der Formeln auf experimentelle Ergebnisse.

Im folgenden finden sich die Resultate der Anwendung obiger Formeln auf die Werte der molekularen Oberflächenspannung, wie sie von Ramsay und Shields für die associierten Flüssigkeiten Methylalkohol, Wasser, Äthylalkohol und Essigsäure, die einzigen für diese Zwecke experimentell genügend genau untersuchten Fälle, gefunden worden sind.

Methylalkohol.

Die experimentellen Ergebnisse für $\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$ bei verschiedenen Temperaturen, von 20—230°, wie sie von Ramsay und Shields

nach der kapillaren Steighöhenmethode erhalten wurden, finden sich in Tabelle 1 in der Kolonne mit der Überschrift $\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}_{R+S}$. Zur Gewinnung der Konstanten von Gleichung (6) und (8) für diese Flüssigkeit wurden die 18 Gleichungen von der Gestalt (6) — das Temperaturbereich erstreckte sich von 20—230° — wie oben kurz beschrieben, nach der Methode der kleinsten Quadrate behandelt. Die so gefundenen Werte sind die folgenden:

$$A = \gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}_0 = 282{\cdot}66$$

$$B = k_0 = -0{\cdot}7726$$

$$C = {}^1\!/_2 \frac{dk}{dt} = -0{\cdot}0016864,$$

so dass (6) und (8) für Methylalkohol in der Form geschrieben werden können:

$$\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}_t = 282{\cdot}66 - 0{\cdot}7726\,t - 0{\cdot}0016864\,t^2 \qquad (13)$$

und Gleichung (9) wird:

$$k_t = -0{\cdot}7726 - 0{\cdot}0033728\,t.$$

Die durch Gleichung (13) erhaltenen Resultate sind in der Tabelle in der Kolonne mit der Überschrift „$\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}_t$ ber.“ angeführt. Ein Vergleich dieser Werte mit den experimentellen, aus denen die Formel (13) abgeleitet ist, zeigt, dass, obgleich die Übereinstimmung bei den meisten Temperaturen gut ist, 13 zu Werten führt, die bei der niedrigsten Temperatur zu klein, bei der höchsten zu gross sind. Das bedeutet natürlich, dass die kritische Temperatur, die sich mit Hilfe von Gleichung (10) aus den für $\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}_0$, k_0 und ${}^1\!/_2 \frac{dk}{dt}$ gefundenen Werten berechnet zu hoch, und die mit Hilfe von Gleichung (11) berechnete zu niedrig sein würde. Um bei den niedrigern Temperaturen eine bessere Übereinstimmung zu erzielen, würde es notwendig sein, einen grössern Wert für $\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}_0$ zu verwenden, und dies würde, wie man im Falle von Äthylalkohol und Essigsäure sehen wird, zu einem höhern Wert von k_0 und einem kleinern für $\frac{dk}{dt}$ führen, und infolge davon würde (11) ein besseres, höheres Resultat für die kritische Temperatur geben.

Man sollte dann nach obigem erwarten, dass das Mittel aus den kritischen Temperaturen, wie sie sich aus (10) und (11) ergeben, richtiger sein sollte, als jedes Einzelresultat, was durch das Resultat tatsächlich erwiesen wird.

Gleichung (10) führt zu dem Wert:

$$t_c = 246{\cdot}1^0,$$

während sich aus (11) ergibt:

$$t_c = 235{\cdot}1^0.$$

Der experimentelle Wert ist:

$$t_c = 240^0,$$

und das Mittel aus (10) und (11) beträgt:

$$t_c = 240{\cdot}6^0.$$

Tabelle 1.

Methylalkohol.

t	$\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}_{R+S}$	$\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}_{t}$ ber.	t	$\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}_{R+S}$	$\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}_{t}$ ber.
20	271·4	266·5	150	131·3	128·8
70	216·2	220·3	160	118·1	116·0
80	206·6	210·1	170	104·8	102·6
90	196·3	199·5	180	91·0	89·0
100	186·7	188·5	190	76·4	75·7
110	176·7	177·3	200	60·6	60·7
120	166·3	165·7	210	45·4	46·0
130	154·8	153·7	220	29·2	31·1
140	142·9	141·4	230	13·4	15·8

Hier gibt, wie man sieht, die Formel (13) bei keinem der Temperaturextreme genaue Werte, folglich ist die Annahme des Mittelwertes der kritischen Temperatur gerechtfertigt. In den meisten Fällen würden natürlich weniger Resultate zur Verfügung stehen, und es liesse sich leicht eine Formel finden, welche entweder für die hohen oder für die niedrigen Temperaturen gute Resultate liefern würde. Dann würden je nach den Umständen, die Ergebnisse von (10) oder von (11) als richtig angenommen werden. Dies war hier nicht möglich, da kein Extrem genau übereinstimmte. Die nicht genaue Gültigkeit von (6) für sehr grosse Temperaturbereiche wird später erörtert.

Es mag hier erwähnt werden, dass der experimentelle Wert von $\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$ bei 70⁰ wahrscheinlich zu niedrig ist, denn Ramsay[1]) findet

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 15, 106—116 (1894).

nach einer etwas komplizierten empirischen, von **Rose-Innes** abgeleiteten Formel, denselben Wert wie aus (13), und da seine berechneten Ergebnisse bei den andern Temperaturen sehr gut mit dem Experiment übereinstimmen, so scheint es, als ob dieses eine Ergebnis entschieden fehlerhaft sei.

Wasser.

Die einzigen Resultate für Wasser sind von **Ramsay** und **Shields** angegeben und erstrecken sich von 0 — 140°. Durch Behandlung dieser in Tabelle 2 angegebenen Werte nach der Methode der kleinsten Quadrate finden wir die Konstanten von (6) und (8) zu:

$$A = \gamma\left(\frac{M}{d}\right)_0^{2/3} = 503{\cdot}06$$

$$B = k_0 = -0{\cdot}87187$$

und:

$$C = 1/2\,\frac{dk}{dt} = -0{\cdot}001228,$$

so dass wir für Wasser die Beziehung haben:

$$\gamma\left(\frac{M}{d}\right)_t^{2/3} = 503{\cdot}06 - 0{\cdot}87187\,t - 0{\cdot}001228\,t^2.$$

Die Resultate dieser Formel sind in der mit „$\gamma\left(\frac{M}{d}\right)_t^{2/3}$ ber.“ bezeichneten Kolonne angegeben und stimmen ausgezeichnet mit den Werten überein, aus denen die Gleichung abgeleitet worden ist.

Hier würden wir natürliche bessere Resultate von Gleichung (11) erwarten, denn die Übereinstimmung bei diesen verhältnismässig niedrigen Temperaturen ist sehr gut. Von Gleichung (10) könnte man anderseits kaum erwarten, dass sie zu einem befriedigenden Wert der kritischen Temperatur führt, denn das würde eine Extrapolation von einer grossen Grösse auf ihren Nullwert durch ein Gebiet von über 200° bedeuten.

Gleichung (11) gibt mit diesen Werten von k_0 und $\frac{dk}{dt}$ die kritische Temperatur:

$$t_c = 361^0$$

im Vergleich zu den experimentellen Werten 358·1, 364·3 und 365° in den „Tabellen“. Gleichung (10) führt, wie zu erwarten, zu einem falschen Wert, nämlich 383·6°.

Tabelle 2.
Wasser.

t	$\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}_{R+S}$	$\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}_{t}$ ber.	t	$\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}_{R+S}$	$\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}_{t}$ ber.
0	502·9	503·06	80	425·3	425·45
10	494·2	494·22	90	414·6	414·73
20	485·3	485·13	100	403·5	403·59
30	476·1	475·80	110	392·3	392·30
40	466·3	466·21	120	380·7	380·75
50	456·4	456·40	130	369·1	368·96
60	446·2	446·33	140	357·0	356·93
70	435·9	436·01			

Äthylalkohol.

In diesem Falle ebenso wie bei Methylalkohol haben wir zu viel Resultate für die beim Wasser mögliche einfache Behandlung. Indem wir auf alle Resultate für $\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$ von 20 bis inkl. 230°, wie sie in Tabelle 3 angegeben sind, die Methode der kleinsten Quadrate anwenden, finden wir die Werte:

$$A = \gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}_0 = 347·26$$

$$B = k_0 = -0·8772$$

und: $$C = {}^1\!/_2\,\frac{dk}{dt} = -0·002377,$$

so dass die Gleichungen (6) und (8) geschrieben werden können:

$$\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}_t = 347·26 - 0·8772\,t - 0·002377\,t^2. \qquad (14)$$

Die Resultate nach dieser Gleichung finden sich in Kolonne 3 der Tabelle.

Die Übereinstimmung hier, obgleich nicht unbefriedigend bei den niedrigern Temperaturen, ist bemerkenswert gut bei den höhern, und infolgedessen könnten wir einen ausgezeichneten Wert für die kritische Temperatur nach (10) und einen mässigen nach (11) erwarten. Aus Gleichung (14) finden wir:

$$t_c = 245·7^0$$

während der experimentelle Wert:

$$t_c = 243·1$$

ist. Um hier auch Gleichung (11) benutzen zu können, denn das ist für die Berechnung der kritischen Temperatur die wichtigere, da man dann in allen Fällen nur bei den niedrigern Temperaturen Beobachtungen anzustellen brauchte, wurde die Beziehung zwischen $\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$

und den niedrigern Temperaturen auf folgende Weise ermittelt. Die k-Werte aus den Resultaten für $\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$ von 20 bis 160°, wie sie von Ramsay[1]) berechnet worden sind und nach ihm die experimentellen Ergebnisse gut darstellen sollen, wurden mit den mittlern Temperaturen graphisch aufgetragen, und dann wurde eine gerade Linie so gezogen, dass sie die niedrigern Temperaturen in geringem Masse begünstigte. Aus dieser graphischen Darstellung ergab sich $k_0 = -0{\cdot}952$ und $\frac{1}{2}\frac{dk}{dt} = -0{\cdot}002$. Diese Werte wurden dann in einer Gleichung substituiert, die durch Addition der drei durch Behandlung der Resultate von 20 bis inklusive 160° gefundenen Normalgleichungen erhalten wurde, und ergaben $A = \gamma\left(\frac{M}{d}\right)_0^{2/3} = 350{\cdot}2$. In Tabelle 4 sind die Resultate der Gleichungen (6) und (8) in der Form:

$$\gamma\left(\frac{M}{d}\right)_t^{2/3} = 350{\cdot}2 - 0{\cdot}952\,t - 0{\cdot}002\,t^2 \text{ }^{2)} \qquad (15)$$

mit denjenigen von Ramsay, von welchen die Gleichung abgeleitet worden ist, und den experimentellen Werten, bei der gleichen Temperatur, von Ramsay und Shields verglichen. Die Übereinstimmung ist, wie man sieht, ausgezeichnet.

Durch Verwendung dieser Werte in Gleichung (11) finden wir:

$$t_c = 244°,$$

an Stelle des oben erwähnten experimentellen Wertes:

$$t_c = 243{\cdot}1°.$$

Tabelle 3.

Äthylalkohol.

t	$\gamma\left(\frac{M}{d}\right)_{R+S}^{2/3}$	$\gamma\left(\frac{M}{d}\right)_t^{2/3}$ ber.	t	$\gamma\left(\frac{M}{d}\right)_{R+S}^{2/3}$	$\gamma\left(\frac{M}{d}\right)_t^{2/3}$ ber.
20	331·0	328·77	150	163·0	162·20
40	307·3	308·37	160	147·2	146·06
60	284·8	286·07	170	130·1	129·44
80	261·2	261·87	180	112·6	112·34
90	247·9	249·06	190	94·9	94·78
100	235·0	235·77	200	75·7	76·74
110	221·7	222·01	210	57·1	58·22
120	208·0	207·77	220	39·2	39·22
130	193·3	193·05	230	19·8	19·76
140	178·8	177·86			

[1]) Loc. cit.

[2]) $\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$ wird nach dieser Gleichung bei 243·4° gleich Null.

Tabelle 4.

Äthylalkohol.

t	$\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}_{R+S}$	$\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}_{R}$	$\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$ ber.
20	331·0	331·0	330·4
40	307·3	309·0	308·9
60	284·8	285·8	285·9
80	261·2	261·1	261·2
100	235·0	235·1	235·0
120	208·0	207·3	207·2
140	178·8	177·8	177·7
160	147·2	146·4	146·7

Essigsäure.

Gleichungen (6) und (8) ergeben, wenn die Methode der kleinsten Quadrate auf alle in Tabelle 5 angeführten Resultate, d. h. von 20° bis 300° angewendet wird:

$$\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}_t = 378{\cdot}04 - 0{\cdot}6607\,t - 0{\cdot}001762\,t^2. \qquad (16)$$

Der Vergleich der Werte aus dieser Gleichung mit den experimentellen zeigt, dass die Übereinstimmung bei den niedrigen Temperaturen sehr schlecht, bei den mittlern gut und bei den sehr hohen sehr gut ist, obgleich das für die höchsten Temperaturen berechnete $\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$ zu klein ist. Wir würden dann hier natürlich erwarten, dass der aus (16) berechnete Wert der kritischen Temperaturen etwas niedrig ausfallen, und der aus 11 gewonnene imaginär sein würde. Gleichung (16) führt tatsächlich zu dem Wert:

$$t_c = 318{\cdot}1^0,$$

während der experimentelle Wert:

$$t_c = 321{\cdot}5^0$$

ist.

Um (11) auf diesen Fall anwenden zu können, wie bei Äthylalkohol, wurden die k-Werte aus den Ramsayschen Resultaten bis zu 180°, von denen einige nicht experimentell gefunden worden waren, aber doch mit eingeschlossen wurden, um die richtige Beziehung bei niedrigen Temperaturen zu ergeben (die allgemeine Übereinstimmung dort, wo beide angegeben sind, rechtfertigt ihre Verwendung), zusammen mit den mittlern Temperaturen aufgetragen. Hieraus wurden mit Hilfe der Summe der drei Normalgleichungen, gerade wie bei Äthylalkohol. Gleichungen (6) und (8) auf die Form:

$$\gamma\left(\frac{M}{d}\right)_t^{2/3} = 387{\cdot}5 - 0{\cdot}804t - 0{\cdot}00128t^2 \text{ [1]}), \quad (17)$$

reduziert. Die Resultate hiervon, die Ramsayschen Werte und die bei denselben Temperaturen von Ramsay und Shields gefundenen Werte sind in Tabelle 6 angegeben.

Die Werte von k_0 und $\frac{dk}{dt}$ in (11) führen zu:

$$t_c = 320^0,$$

der experimentelle Wert ist, wie oben angegeben:

$$t_c = 321{\cdot}5^0.$$

Tabelle 5.

Essigsäure.

t	$\gamma\left(\frac{M}{d}\right)_{R+S}^{2/3}$	$\gamma\left(\frac{M}{d}\right)_t^{2/3}$ ber.	t	$\gamma\left(\frac{M}{d}\right)_{R+S}^{2/3}$	$\gamma\left(\frac{M}{d}\right)_t^{2/3}$ ber.
20	371·2	364·1	220	146·9	147·5
130	261·5	262·4	230	132·1	132·0
140	250·2	251·0	240	117·5	118·0
150	238·4	239·3	250	101·5	102·7
160	226·3	227·2	260	86·0	87·2
170	213·9	214·8	270	71·6	71·2
180	200·2	202·0	280	54·8	54·9
190	187·9	188·9	290	39·9	38·3
200	174·9	175·4	300	25·1	21·3
210	160·5	161·6			

Tabelle 6.

Essigsäure.

t	$\gamma\left(\frac{M}{d}\right)_{R+S}^{2/3}$	$\gamma\left(\frac{M}{d}\right)_R^{2/3}$	$\gamma\left(\frac{M}{d}\right)_t^{2/3}$ ber.
20	371·2	371·1	370·9
40	—	353·2	353·3
60	—	334·4	334·6
80	—	314·8	315·0
100	—	294·3	294·3
120	—	272·7	272·6
140	250·2	250·0	249·9
160	226·3	226·1	226·1
180	200·2	201·2	201·3

Diskussion der Resultate.

Man ersieht aus dem Obigen, dass die Gleichungen (6) und (8), die nur Interpolationsformeln sind, nicht für sehr grosse Temperatur-

[1]) $\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$ wird nach dieser Gleichung bei 319·5° gleich Null.

intervalle genau gelten, d. h. wenn sie genaue Übereinstimmung bei den höhern Temperaturen geben, tun sie es nicht bei den niedrigern und umgekehrt. Dies legt sofort die Notwendigkeit nahe, ihnen ein drittes Glied mit t^3 zuzufügen. Da aber die experimentellen Ergebnisse bei den höhern Temperaturen mit einem grössern Fehler behaftet sein müssen[1]) als bei den niedrigern Punkten, so dass nicht allen Resultaten das gleiche Gewicht beigemessen werden kann, eine Forderung dieser Form der Methode der kleinsten Quadrate, so wurde es nicht für notwendig gehalten, diese sehr mühselige Arbeit zu unternehmen, gerade nur um eine Gleichung zu erhalten, die möglicherweise diesen Fehler erklären und für ein grösseres Temperaturgebiet gelten würde, wie die oben gefundenen Gleichungen.

Falls die Gleichungen (6) und (8) mit den gefundenen Konstanten die Änderung von $\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$ bei sehr hohen Temperaturen (wo $\gamma\left(\frac{M}{d}\right)_0^{2/3}$ nicht sehr genau bekannt zu sein braucht) genau ausdrücken, und wenn Resultate, wie oben für die Alkohole und Essigsäure, schon zur Verfügung stehen, so lässt sich die kritische Temperatur am genauesten mit Hilfe von (10) berechnen.

Wenn anderseits die gefundenen Konstanten genaue Gültigkeit der Formeln bei den niedrigen Temperaturen bewirken, d. h. wenn $\gamma\left(\frac{M}{d}\right)_0^{2/3}$ richtig ist, und das wird der allgemeine Fall sein, wenn Messungen zu dem Zweck angestellt werden sollen, wird Gleichung (11) die bessern Resultate liefern, und diese ist daher zur Berechnung der kritischen Temperatur zu benutzen.

Zusammenfassung.

In dieser Abhandlung sind die folgenden Punkte hervorgehoben worden:

1. Es ist möglich, die experimentellen Resultate für die molekulare Oberflächenspannung einer associierten Flüssigkeit über ein sehr beträchtliches Temperaturgebiet in der Form:

$$\gamma\left(\frac{M}{d}\right)_t^{2/3} = \gamma\left(\frac{M}{d}\right)_0^{2/3} - k_0 t - {}^1\!/_2 \frac{dk}{dt} t^2$$

auszudrücken, wo, falls das Temperaturbereich zu gross ist, eine Gruppe von Koeffizienten gefunden werden kann, die eine überaus gute Übereinstimmung bei den niedrigen Temperaturen geben, während eine

[1]) Dieser umfasst den Ablesefehler der geringern Steighöhe in der Kapillare und die Fehler bei der Bestimmung der Dichte und der Temperatur, welche bei den höhern Temperaturen viel grösser sind als bei den niedrigern.

andere Gruppe eine ebenso gute Übereinstimmung bei sehr hohen Temperaturen zeigen wird.

2. Falls der obige Ausdruck eine gute Übereinstimmung bei den sehr hohen Temperaturen gibt, so kann die kritische Temperatur der Flüssigkeit gefunden werden, indem man einfach $\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}_{t_c-6}$ gleich Null setzt und nach der entsprechenden Temperatur auflöst, welche 6° unterhalb der kritischen liegt.

3. Falls der obige Ausdruck bei den niedrigen Temperaturen genau gilt, und das wird in der Regel der Fall sein, wenn Messungen zu diesem Zweck ausgeführt werden, so kann die kritische Temperatur mit Hilfe des ersten Differentialquotienten des obigen Ausdrucks berechnet werden, d. i.:

$$k_t = k_{0^\circ} + \frac{dk}{dt}t.$$

Bei der Auflösung nach der kritischen Temperatur findet sich, da k 6° oberhalb der negativen kritischen Temperatur gleich Null wird:

$$t_c = \frac{k_0}{\frac{dk}{dt}} + 6.$$

4. Während das k von **Ramsay** und **Shields** für **nicht associierte Flüssigkeiten** eine Konstante ist, so dass $\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$ 6° unter dem kritischen Punkt gleich Null wird, ergibt sich k für **associierte** Flüssigkeiten als lineare Funktion der Temperatur, welche Funktion gerade im Gegensatz zu dem Verhalten von $\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$ 6° unter der kritischen Temperatur einen Maximalwert erreicht und infolgedessen 6° über dem **negativen** kritischen Punkt gleich Null werden würde, wenn man zu einem solchen Punkt gelangen könnte.

5. Eine dritte Klasse von Flüssigkeiten, soweit das Verhalten dieser k-Werte in Frage kommt, wird durch Aceton, Propionsäure usw gebildet. Diese haben einen zwar **konstanten**, aber **abnormen**, von dem gewöhnlichen Betrag 2·12 abweichenden Wert.

6. Die obigen Formeln sind mit äusserst befriedigendem Erfolg zur Berechnung der kritischen Temperatur auf die von **Ramsay** und **Shields** gefundenen $\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$-Werte von Methylalkohol, Wasser, Äthylalkohol und Essigsäure angewendet worden.

Laboratory of Physical Chemistry, Dezember 1908.

Die Rolle des Lösungsmittels in der chemischen Kinetik. I.

Von

Hans von Halban.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 20. 3. 09.)

Einleitung.

Aus Gründen, welche im theoretischen Teil dieser Arbeit ausführlich dargelegt werden, schien es mir von Interesse, den Einfluss des Lösungmittels auf die Kinetik umkehrbarer Reaktionen zu studieren.

Es sind bis jetzt nur wenige derartige Fälle untersucht. Dimroth[1]) und seine Schüler haben Gleichgewichte und Ketisierungsgeschwindigkeiten tautomerer Triazolderivate gemessen, die Enolisierungeschwindigkeiten waren der Messung nicht zugänglich. Die Inversionsgeschwindigkeit des Menthons wurde von Tubandt[2]) eingehend untersucht.

Auf die Ergebnisse dieser Arbeiten werden wir noch zu sprechen kommen.

Es musste vor allem eine Reaktion gefunden werden, welche folgenden Bedingungen entspricht: Beide Reaktionsgeschwindigkeiten sollen in demselben Temperaturgebiet und denselben Lösungsmitteln, und zwar in möglichst verschiedenen messbar sein.

Bildung und Zerfall höherer Ammoniumsalze schienen ein geeignetes Beispiel zu sein.

Man hatte früher allgemein angenommen[3]), dass diese Salze bei gewöhnlicher Temperatur in ihren Lösungen beständig, d. h. nicht in messbarem Betrage in Halogenalkyl und tertiäres Amin zerfallen sind. Ich konnte jedoch zeigen[4]); dass diese Salze in einzelnen Lösungs-

[1]) Lieb. Ann. **335,** 1 (1904). Benno Brahn, Dissertation, Berlin 1906.

[2]) Lieb. Ann. **354,** 259 (1907).

[3]) Pope und Harvey, Journ. chem. Soc. **79,** 828 (1901); H. O. Jones, ebenda **85,** 230 (1904); E. Wedekind, Z. f. Elektroch. **12,** 330 und 515 (1906); vgl. auch E. Wedekind, Zur Stereochemie d. fünfw. Stickstoffs, Zweite Auflage, Leipzig 1907. S. 75.

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **41,** 2417 (1908); Z. f. Elektroch. **13,** 57 (1907); vgl. auch E. Wedekind und Paschke, Ber. d. d. chem. Ges. **41,** 2659 (1908).

mitteln bereits bei Zimmertemperatur praktisch vollkommen zerfallen. Der weitern Durchführung dieser Untersuchung stellten sich aber Schwierigkeiten entgegen. Es hat sich nämlich gezeigt, dass die beim Zerfall jener Salze frei werdenden ungesättigten Halogenalkyle (Allyl- und Benzylbromid) mit Alkoholen unter Bildung von Bromwasserstoff reagieren[1]. Die Untersuchung hätte sich also auf Lösungsmittel beschränken müssen, welche keine Hydroxylgruppe enthalten. In diesen aber sind die betreffenden Salze meist sehr wenig löslich.

Versuche mit andern Ammoniumsalzen sind im Gange, in vorliegender Abhandlung wird über ein anderes Beispiel, den Zerfall des Triäthylsulfinbromids, berichtet.

Der Zerfall des Triäthylsulfinbromids.

Carrara[2] hat bei seiner bekannten Untersuchung über die Bildungsgeschwindigkeit des Triäthylsulfinjodids bereits beobachtet, dass diese Reaktion nicht praktisch vollständig ist. Dem Zwecke seiner Untersuchung entsprechend, schenkte er der Gegenreaktion jedoch weiter keine Beachtung, und es war fraglich, ob die Gleichgewichtsverhältnisse so liegen, dass die Gegenreaktion der Messung zugänglich ist. Einige seiner Resultate schienen mir jedoch anzudeuten, dass die Gegenreaktion hier eine so grosse Rolle spielt, dass durch ihre Vernachlässigung sogar die Versuche über die Bildungsgeschwindigkeit entstellt werden.

Alle bei 100° durchgeführten Versuche Carraras zeigen deutlich fallende Geschwindigkeitskonstanten, einige der Konstanten fallen sogar sehr stark. Carrara erwähnt beim Isopropylalkohol selbst die Möglichkeit, dass das Gleichgewicht bei seinem Versuch vielleicht schon erreicht sei. Hier ändert sich der Titer von der ersten Messung ab überhaupt nicht mehr! In Benzol und Äther erhielt Carrara bei höherer Temperatur überhaupt kein Salz, ebensowenig in Merkaptan. Ein bei 100° mit Aceton ausgeführter Versuch ergab anscheinend eine ausserordentliche kleine Konstante der Bildungsgeschwindigkeit.

t	x	AC
15	0·33	0·0002
31	0·40	0·0001

während sich für Methylalkohol bei 100° $K = 0{\cdot}0929$ ergeben hatte.

Carrara nimmt aus den beiden Zahlen für Aceton das Mittel

---

[1] Diese Reaktion — Ätherbildung bei Abwesenheit von Alkali, welche meines Wissens noch nicht bekannt ist, soll kinetisch weiter verfolgt werden.

[2] Gazz. chim. it. II. 24, I, 180 (1894); II, 522 (1894).

0·00015, und dieser Wert wurde mehrfach als Beweis dafür zitiert[1]), dass bei der Bildungsgeschwindigkeit des Triäthylsulfinjodids die Reihenfolge der Lösungsmittel eine ganz andere sei, als bei der Bildungsgeschwindigkeit des Tetraäthylammoniumjodids, welche nach Menschutkin in Aceton grösser ist als in Methylalkohol[2]). Carrara hat jedoch später gezeigt[3]), dass bei 18° die Geschwindigkeit in Aceton grösser ist als in Methylalkohol. Diese Angabe scheint aber unbemerkt geblieben zu sein.

Es hätte hier also eine ausserordentlich grosse Verschiedenheit der Temperaturabhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit in diesen beiden Lösungsmitteln vorliegen müssen. Es schien mir notwendig zu untersuchen, ob die anscheinend so kleinen Bildungsgeschwindigkeiten in Aceton und Benzol nicht in Wirklichkeit auf Gleichgewichtserscheinungen beruhen. Zu diesem Zwecke wurden Proben von Triäthylsulfinjodid mit je 2 ccm verschiedener Lösungsmittel in Röhrchen eingeschmolzen und im Thermostaten erhitzt. Hierbei ergaben sich folgende Resultate:

0·233 g mit Aceton 24 Stunden auf 100° erwärmt, verbrauchten etwa 0·1 ccm $^1/_{25}$-norm. Silbernitratlösung, es waren also etwa 99% des Salzes zerfallen.

0·273 g mit Aceton 8 Tage auf 70° gehalten, verbrauchten 0·8 ccm Silberlösung, es waren also 97% zersetzt.

0·239 g mit Propylalkohol 96 Stunden auf 100° erwärmt, verbrauchten 1·3 ccm Silberlösung, es waren also 96% zerfallen.

0·282 g mit Benzol 72 Stunden auf 70° gehalten, verbrauchten keine messbare Menge Silberlösung.

0·196 g mit Äthylalkohol durch 40 Stunden auf 100° erwärmt, verbrauchten noch 3·7 ccm Silberlösung, es waren also etwa 80% zersetzt.

Carrara hat mit konzentriertern Lösungen gearbeitet. Bei den eben angeführten Versuchen entsprach die Salzmenge durchschnittlich einer 0·5 normalen Lösung, während Carrara das äquimolekulare Gemisch von Äthylsulfid und Äthyljodid mit dem gleichen Volumen Lösungsmittel verdünnte, was einer etwa 2·6 normalen Lösung entspricht. Dieser Unterschied in den Konzentrationen ändert aber nichts Wesentliches an den Resultaten. Jedenfalls geht aus den obigen Zahlen hervor, dass man aus den bei 100° ausgeführten Messungen Carraras nicht ohne weiteres Schlüsse ziehen darf, und dass besonders die Zahl 0·00015 wahr-

[1]) Cohen, Zeitschr. f. physik. Chem. 25, 483 (1898); Mylius, Dissertation, Breslau 1908.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 6, 41 (1890).

[3]) Gazz. chim. it. 24, II, 522 (1904).

scheinlich nicht einmal der Grössenordnung nach die Konstante der Bildungsgeschwindigkeit wieder gibt. Nachdem es sich gezeigt hatte, dass die Gleichgewichte durchaus nicht sehr weit nach der Bildungsseite liegen, erschien es aussichtsreich, die Zerfallsgeschwindigkeit von Sulfinsalzen zu messen. Zu diesen Messungen wurde jedoch nicht das Triäthylsulfinjodid, sondern das Bromid gewählt, denn es waren bei Verwendung des Jodids Störungen zu befürchten (Braunfärbung durch Oxydation usw.), welche sich besonders später bei den lange dauernden Gleichgewichtsversuchen geltend machen mussten.

Das Bromid wurde aus Äthylbromid und Äthylsulfid dargestellt, indem das Gemisch dieser Stoffe unter Zusatz von etwas Äthylalkohol in Röhren eingeschmolzen und mehrere Wochen hindurch auf 50° erwärmt wurde. Wasser, welches die Dauer der Bildung wesentlich abkürzen würde, zuzusetzen, ist nicht empfehlenswert, weil das Bromid ausserordentlich hygroskopisch ist.

Die Kristalle wurden abgesaugt, mehrmals aus Alkohol mit Äther gefällt und im Exsikkator über H_2SO_4 getrocknet.

0·1258 g verbrauchten 35·23 ccm 0,01788 norm. $AgNO_3$.

Gef. 40·05% Br, ber. 40·16% Br.

Da das Salz, wie erwähnt, ausserordentlich hygroskopisch ist, wurde es stets im Exsikkator aufbewahrt.

Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt. Es wurden Proben der Lösung mit Pipetten in Röhrchen gefüllt, diese zugeschmolzen, gleichzeitig in den Thermostaten gehängt und nach entsprechenden Zeiten herausgenommen und in Eiswasser, bzw. Kältemischung geworfen. Da auch die erste Probe auf diese Weise entnommen wurde, fallen die übrigens sehr kleinen Abkühlungszeiten heraus.

Die Röhrchen wurden geöffnet, der Inhalt in einen Scheidetrichter gespült, in dem sich das 5—10fache Volumen Äther befand, und wiederholt mit Wasser ausgeschüttelt. In der wässerigen Lösung wurde das noch vorhandene Salz durch Titrieren mit $AgNO_3$ und Zurücktitrieren mit Rhodanlösung ermittelt. Handelte es sich um sehr kleine Mengen, wie dies z. B. bei den Versuchen mit Aceton der Fall war, dann wurden enge, in $^1/_{100}$ ccm geteilte Büretten verwendet. Bei mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmitteln kann man meist auch direkt in Gegenwart des Lösungsmittels titrieren. Bei den Ammoniumbromiden begegnete dies keiner Schwierigkeit. Bei dem Triäthylsulfinbromid lässt sich dieses Verfahren nicht ohne weiteres anwenden, weil die zuerst auftretende rote Farbe des Eisenrhodanids bei Anwesenheit der Zersetzungsprodukte rasch wieder verschwindet, so dass man leicht einen zu niedrigen

Salzgehalt findet. Diese Störung wird bei mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln so stark, dass man in diesen Fällen durch direkte Titration überhaupt keine genauen Resultate erhalten kann.

Die Zeit wurde, wenn die Intervalle zwischen je zwei Messungen weniger als eine Stunde betrugen, mit einer Rennuhr gemessen.

Die verwendeten Thermometer waren mit einem Normalthermometer verglichen, und es sind die angegebenen Temperaturen als auf $\pm 0.1^0$ sicher zu betrachten.

In den folgenden Tabellen bedeutet t die Zeit in Minuten, c die verbrauchten ccm 0·01788 norm. $AgNO_3$-Lösung, k die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante erster Ordnung: $\frac{1}{t} \log_{10} \frac{c_0}{c_t}$. Manchmal wurde, wenn die Reaktion weit vorgeschritten, die noch vorhandene Salzmenge also sehr klein war, um die Genauigkeit zu erhöhen, eine grössere Probe zur Titration verwendet, als in der Überschrift der Tabelle angegeben. In diesen Fällen ist in den Tabellen die Zahl der verwendeten ccm Lösung der Zahl der verbrauchten ccm $AgNO_3$ als Index angehängt.

Tetrachloräthan.

Dieses Lösungsmittel wurde von dem Konsortium für elektrochemische Industrie in Nürnberg bezogen. Es wurde über Chlorcalcium getrocknet und zweimal destilliert. Der bei 753 mm zwischen 145·1° und 146·1° übergehende Anteil wurde verwendet.

Tabelle 1.

Tetrachloräthan 18°.

je 3 ccm

t	c	k
0	11·47	—
2465	11·01	0·0000072
5440	10·47	0·0000072
8642	9·89	0·0000074
13080	9·23	0·0000072
21540	8·02	0·0000072
30170	7·00	0·0000071
41760	$7{\cdot}66_4$	0·0000072
	Mittel	0·0000072

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass der Zerfall des Salzes in Tetrachloräthan eine glatt verlaufende Reaktion erster Ordnung darstellt.

Nun wurde die Temperaturabhängigkeit der Reaktion untersucht.

Tabelle 2.

Tetrachloräthan 30°.

t	c	k
je 3 ccm		
0	12·10	—
974	10·66	0·000057
1481	9·90	0·000059
2410	8·76	0·000058
2961	8·08	0·000059
3986	7·01	0·000059
5268	5·90	0·000059
	Mittel	0·000059

Tabelle 3.

Tetrachloräthan 40°.

t	c	k
je 3 ccm		
0	13·90	—
125	12·81	0·000284
283	11·48	0·000294
381	10·83	0·000285
499	9·98	0·000288
691	8·73	0·000292
	Mittel	0·000289

Tabelle 4.

Tetrachloräthan 50°.

t	c	k
je 3 ccm		
0	12·50	—
35	11·24	0·00132
72 ½	10·05	0·00131
110	8·90	0·00132
150	7·83	0·00135
207	6·49	0·00138
	Mittel	0·00134

Tabelle 5.

Tetrachloräthan 60°.

t	c	k
je 3 ccm		
0	13·40	—
10	11·86	0·0053
19	10·60	0·0054
29	9·30	0·0055
39	8·16	0·0054
51	6·88	0·0057
	Mittel	0·0055

Wiederholung.

t	c	k
0	12·92	—
9 ½	11·43	0·0056
19	10·30	0·0052
29 ½	9·05	0·0052
42	7·70	0·0054
54	6·34	0·0057
73	4·90	0·0058
	Mittel	0·0055

Tabelle 6.

Tetrachloräthan 70°.

t	c	k
je 3 ccm		
0	9·91	—
3	8·49	0·022
6	7·27	0·022
10	5·87	0·023
14 ½	4·63	0·023
19	3·56	0·023
24	2·73	0·023
	Mittel	0·023

Man sieht, dass die Reaktionsgeschwindigkeit sehr stark von der Temperatur abhängt, die Konstante ist bei 30° mehr als achtmal so gross als bei 18°. Man sieht auch deutlich, dass die Temperaturabhängigkeit mit steigender Temperatur geringer wird. Es wurde nun versucht, ob die Temperaturabhängigkeit dieser Reaktion, der von Arrhenius gegebenen Formel:

$$\log_{10}\frac{k_1}{k_2} = A \, . \, \frac{T_1 - T_2}{T_1 \, . \, T_2}$$

gehorcht. Es wurde der Wert von A, ausgehend von k_{18}, für die übrigen Temperaturen berechnet und nun mit einem ausgeglichenen Mittelwert die Konstanten berechnet. Aus der folgenden Tabelle 7 geht hervor, dass die berechneten mit den gefundenen Werten innerhalb der Versuchsfehler übereinstimmen. Man kann die Arrheniussche Formel auch in der Form:

$$\log_{10} k = -\frac{A}{T} + B$$

verwenden. In der letzten Spalte der Tabelle sind die k-Werte nach dieser Form berechnet. Es ergab sich:

$$A = 6680, \quad B = 17{\cdot}813.$$

Tabelle 7.

Temp.	k gef.	k ber.	k_1 ber.
18	0·0000072	—	0·0000071
30	0·000059	0·000059	0·000058
40	0·000289	0·000294	0·000297
50	0·00134	0·00136	0·00136
60	0·0055	0·0057	0·0057
70	0·023	0·022	0·022

Nitrobenzol.

Kahlbaumsches Nitrobenzol „aus krist. Benzol" wurde durch Auskochen unter Absaugen von Luft getrocknet[1]). Das Salz ist in Nitrobenzol wenig löslich. Es wurde deshalb immer vor dem Versuch Nitrobenzol mit überschüssigem Salz mehrere Stunden geschüttelt und rasch abfiltriert. Auch in Nitrobenzol ist, wie aus den Tabellen hervorgeht, die Konstanz von k sehr gut.

Tabelle 8. Nitrobenzol 18°.

t (je 10 ccm)	c	k
0	10·61	—
2861	9·88	0·0000108
4763	9·40	0·0000110
7126	8·88	0·0000109
9073	8·45	0·0000109
	Mittel	0·0000109

Tabelle 9. Nitrobenzol 30°.

t (je 10 ccm)	c	k
0	10·58	—
574	9·53	0·000079
1343	8·34	0·000077
1904	7·46	0·000080
2790	6·56	0·000075
	Mittel	0·000078

Tabelle 10. Nitrobenzol 40°.

t (je 10 ccm)	c	k
0	10·21	—
57	9·29	0·000350
188	8·76	0·000354
309	7·96	0·000350
428	7·20	0·000355
590	6·33	0·000352
	Mittel	0·000352

Tabelle 11. Nitrobenzol 50°.

t (je 10 ccm)	c	k
0	8·98	—
40	7·89	0·00141
82	6·84	0·00144
124	5·89	0·00148
169	5·18	0·00142
	Mittel	0·00144

[1]) Hansen, Zeitschr. f. physik. Chemie 48, 593 (1904).

Wiederholung.

t	c	h
0	10·10	—
30	9·10	0·00151
60	8·00	0·00151
95	7·30	0·00149
151	6·20	0·00140
191	5·43	0·00141
	Mittel	0·00146
	Gesamtmittel	0·00145

Tabelle 12.

Nitrobenzol 60°.

je 10 ccm

t	c	k
0	9·77	—
11	8·58	0·0051
23	7·29	0·0055
35	6·26	0·0055
45	5·52	0·0055
63	$6{\cdot}63_{15}$	0·0055
	Mittel	0·0055

Tabelle 13.

Nitrobenzol 70°.

je 10 ccm

t	c	k
0	6·66	—
3	5·86	0·019
$6^1/_2$	5·13	0·018
$11^1/_2$	4·36	0·018
$14^1/_2$	3·70	0·018
19	3·15	0·017
	Mittel	0·018

Wie die folgende Tabelle zeigt, ist auch hier die Arrheniussche Temperaturformel sehr gut erfüllt. A ergab sich $= 6240$.

Tabelle 14.

Temp.	k gef.	k ber.
18	0·0000109	—
30	0·000078	0·000077
40	0·000352	0·000350
50	0·00145	0·00145
60	0·0055	0·0055
70	0·018	0·019

Aceton.

Kahlbaumsches Aceton „aus der Bisulfitverbindung" wurde zehn Tage mit geglühtem $CuSO_4$ geschüttelt[1]), rasch filtriert und destilliert: 769 mm 56·4°. Das Salz ist in Aceton sehr schwer löslich. Es wurde verfahren wie beim Nitrobenzol.

[1]) Vgl. Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie 46, 161 (1903).

Tabelle 15.

je 10 ccm — Aceton 30°.

t	c	k	k_1	$\frac{k_1}{1-\alpha}$
0	5·63	—	—	—
757	4·75	0·000098	0·000098	0·00020
1318	4·19	0·000097	0·000097	0·00021
2205	3·47	0·000095	0·000092	0·00022
2745	3·09	0·000095	0·000093	0·00023
3761	2·50	0·000094	0·000091	0·00024

Tabelle 16.

Aceton 50°.

je 10 ccm

t	c	k
0	5·42	—
45	4·33	0·0022
76	3·79	0·0021
116	3·13	0·0021
148	2·71	0·0020
	Mittel	0·0021

Tabelle 17.

Aceton 60°.

je 10 ccm

t	c	k
0	5·36	—
5	4·87	0·0083
11	4·36	0·0082
17	3·90	0·0081
24	3·45	0·0080
33½	2·97	0·0077
56	2·00	0·0076

Man sieht, dass k hier einen ausgesprochen fallenden Gang zeigt. Die nächstliegende Erklärung ist, dass hier die elektrolytische Dissociation schon so stark ist, dass die Konzentration des nicht dissociierten Anteiles, der allein ja zerfällt, nicht mehr als konstant betrachtet werden kann.

Die Dissociation des Triäthylsulfinbromids ist nicht untersucht. Bredig[1]) hat die Leitfähigkeit des Chlorids in Wasser und Carrara[2]) die des Jodids in Wasser und einer Reihe von organischen Lösungsmitteln: Methylalkohol, Äthylalkohol, n-Propylalkohol, Isopropylalkohol, Allylalkohol und Aceton bestimmt. Führt man die von Carrara für das Jodid in Aceton bei 25° ermittelten Werte des Dissociationsgrades ein, indem man die k-Werte von Titration zu Titration und die Werte $\frac{k_1}{1-\alpha}$ berechnet, wobei man immer den der mittlern Konzentration entsprechenden Dissociationsgrad verwendet, so erhält man die in der letzten Spalte unter $\frac{k_1}{1-\alpha}$ aufgeführten Werte. (Mit k_1 ist hier die von Titration zu Titration berechnete Konstante bezeichnet.) Diese Werte zeigen steigenden Gang. Wahrscheinlich ist das Bromid in Aceton-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 211 (1894).

[2]) Gazz. chim. it **24**, 522 (1894).

lösung weniger dissociiert als das Jodid, worauf schon die geringere Löslichkeit hindeutet.

Für die Berechnung der Temperaturabhängigkeit wurde die dem halben Umsatz entsprechende Konstante verwendet. Da die Anfangskonzentrationen der einzelnen Versuche sich wenig unterscheiden, kann man diese Zahlen wohl als vergleichbar betrachten. Tatsächlich stimmen die mit $A = 6460$ berechneten Werte mit den gefundenen gut überein. Immerhin sind diese Zahlen natürlich mit einer gewissen Unsicherheit behaftet.

Tabelle 18.

Temp.	*k* gef.	*k* ber.
30	0·000095	—
50	0.0020	0·0020
60	0·0077	0·0079

Es erschien von Interesse, den Einfluss von Wasserzusätzen auf die Zerfallsgeschwindigkeit zu untersuchen. In reinem Wasser ist das Salz so beständig, dass selbst beim Erhitzen auf 120° eine wässerige Lösung nur durch den Geruch des freigewordenen Äthylsulfids eine geringe Zersetzung anzeigt, während durch Titration eine solche noch nicht mit Sicherheit zu erkennen ist. Um den Einfluss des Wassers zu untersuchen, wurde zunächst Aceton gewählt, weil dieses Lösungsmittel mit Wasser vollkommen mischbar ist, und ausserdem, weil in Aceton von allen untersuchten Lösungsmitteln die Reaktion am schnellsten verläuft, so dass man es hier mit einem Gemisch zweier sehr verschiedener Lösungsmittel zu tun hat. Der Wassergehalt ist in den folgenden Tabellen in Gewichtsprozenten und in Molprozenten angegeben.

Tabelle 19.
Aceton + 4·76 % Wasser = 13·9 Mol-%.
60°.

t	*c*	*k*
je 10 ccm		
0	6·03	—
162	5·12	0·00044
319	4·42	0·00042
522	3·67	0·00041

Tabelle 20.
Aceton + 4·03 % Wasser = 11·9 Mol-%.
60°.

t	*c*	*k*
je 10 ccm		
0	5·85	—
124	4·91	0·00061
450	3·20	0·00058

dasselbe bei 80°

t	*c*	*k*
0	5·55	—
12	4·36	0·0087
25	3·43	0·0084

Tabelle 21a.
Aceton + 1·94 % Wasser = 6·01 Mol-%.
60°.

t	*c*	*k*
je 10 ccm		
0	5·37	—
30	4·72	0·0019
62	4·11	0·0019
141	3·01	0·0018

Tabelle 21b.

Aceton + 1·06% Wasser = 3·35 Mol-%.

60°.

je 10 ccm

t	c	k
0	4·35	—
62	3·09	0·0033

Tabelle 22.

Aceton + 10% Wasser = 26·4 Mol-%.

90°.

je 10 ccm

t	c	k
0	4·98	—
62	3·43	0·0026
129	2·47	0·0023
201	1·76	0·0022

dasselbe bei 70°

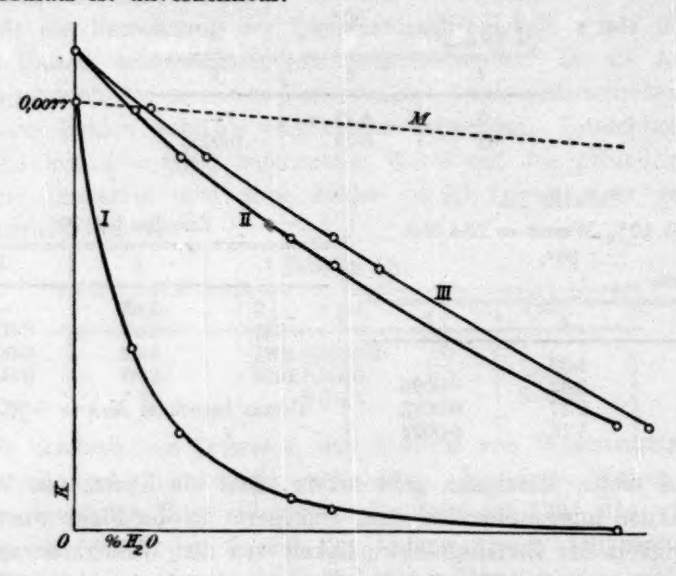
t	c	k
0	5·85	—
341	4·98	0·00021
1061	3·42	0·00019
1628	2·98	0·00018

Daraus berechnet $K_{60^0} = 0·000044$.

Aus diesen Resultaten geht hervor, dass ein Zusatz von Wasser die Reaktion ausserordentlich stark verzögert. In der Figur wurde die Abhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit von der Wasserkonzentration dargestellt, und zwar wurden für Kurve I als Abszissen die Wasserkonzentrationen in Gewichtsprozenten, als Ordinaten die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, und zwar wieder die dem halben Umsatz entsprechenden Werte aufgetragen[1]). Bei Kurve II sind als Abszissen wieder die Wasserkonzentrationen in Gewichtsprozenten, als Ordinaten jedoch die Logarithmen der mit 10^5 multiplizierten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und für Kurve III als Ordinaten ebenfalls die Logarithmen der mit 10^5 multiplizierten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, als Abszissen jedoch die Konzentration des Wassers in Molprozenten (der Übersichtlichkeit halber in kleinerem Massstab) eingetragen. Wie man sieht, sind die logarithmischen Kurven, besonders III, nur wenig gekrümmt, man kann also sagen, dass die relative Erniedrigung der Geschwindigkeit angenähert proportional der Wasserkonzentration ist. Ferner zeigt sich, dass durch den Wasserzusatz die Temperaturabhängigkeit der Reaktion erhöht wird. Während für reines Aceton sich $A = 6460$ ergeben hatte, erhält man bei Zusatz von 4·03 Gewichtsprozenten Wasser aus den Messungen bei 60 und 80° $A = 6800$ und für 10 Gewichtsprozente Wasser aus den Messungen bei 70 und 90° $A = 7000$.

[1]) Zum Vergleich wurde die Gerade *M* gezogen, welche der Abhängigkeit der Konstante von der Wasserkonzentration nach der Mischungsregel entspräche, wenn die Geschwindigkeit in reinem Wasser praktisch = 0 gesetzt wird.

Natürlich sind diese Zahlen unsicher, aber die Erhöhung durch den Wasserzusatz ist unverkennbar.



Chloroform.

Zunächst wurde Kahlbaumsches Chloroform über Chlorcalcium getrocknet und destilliert. Mit diesem Chloroform wurde der in Tabelle 23 wiedergegebene Versuch bei 40° angestellt. Wie man sieht, scheint die Konstante gegen Ende des Versuches anzusteigen. Dies wird noch deutlicher bei 50° (Tabelle 24). Um zu sehen, ob dieser Anstieg durch die Reaktionsprodukte hervorgerufen ist, wurde als Lösungsmittel (Tabelle 25) Chloroform verwendet, welches, nachdem dieselbe Salzmenge

Tabelle 23.

Chloroform 40°.

je 3 ccm

t	c	k
0	14·34	—
269	12·65	0·000202
440	11·66	0·000204
581	11·02	0·000197
939	9·13	0·000209
1354	7·15	0·000223

Tabelle 24.

Chloroform 50°.

je 3 ccm

t	c	k
0	10·72	—
67	9·43	0·00083
137	8·11	0·00088
247	6·43	0·00090
314	5·22	0·00100
378	4·37	0·00103
448	3·70	0·00103

darin aufgelöst worden war, durch 48 Stunden auf der Versuchstemperatur gehalten worden war. Es scheint, dass die Reaktionsprodukte keinen wesentlichen Einfluss haben. Die Zahlen der Tabelle 25 sind

Tabelle 25.

Chloroform 50°.

je 3 ccm

t	c	k
0	11·06	—
62	9·71	0·00091
113	8·74	0·00090
188	7·50	0·00090
293	5·98	0·00091
353	4·95	0·00099
434	5·21$_4$	0·00102

etwas höher, zeigen aber ebenfalls den steigenden Gang. Nun wurde das Chloroform durch Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure und Waschen mit Wasser von dem darin enthaltenen Alkohol befreit, getrocknet und destilliert. Die ganze verwendete Menge ging bei 758 mm und 61·2° über. Mit diesem Chloroform ist der in Tabelle 26 wiedergegebene Versuch angestellt. Aber auch hier ist das Ansteigen der Konstanten deutlich, besonders lässt sich das aus der Rubrik k_1 ersehen, welche die von Titration zu Titration berechneten Konstanten enthält. In Tabelle 27 ist ein Versuch dargestellt, bei welchem von Natrium destilliertes Chloroform Verwendung fand. Das Ergebnis ist dasselbe. Wie aus Tabelle 28 und 29 hervorgeht, zeigt sich dieses Verhalten noch ausgesprochener bei höherer Temperatur. Aus den Versuchen bei

Tabelle 26.

Chloroform 50°.

je 3 ccm

t	c	k	k_1
0	19·00	—	—
48	17·24	0·00088	0·00088
107	15·34	0·00087	0·00086
233	12·00	0·00086	0·00085
327	9·67	0·00090	0·00100
406	7·96	0·00091	0·00108
497	5·91	0·00102	0·00142

Tabelle 27.

Chloroform 50°.

je 3 ccm

t	c	k	k_1
0	17·41	—	—
30	16·43	0·00084	0·00084
60	15·45	0·00086	0·00089
95	14·52	0·00083	0·00080
131	13·60	0·00082	0·00079
170	12·52	0·00084	0·00092
230	10·97	0·00087	0·00096
330	8·67	0·00092	0·00102
441	12·68$_6$	0·00099	0·00123

t	c	k	k_2
Tabelle 28. Chloroform 60°.			
je 3 ccm			
0	9·31	—	—
15	8·04	0·0042	0·0042
30	6·85	0·0044	0·0046
47	6·42	0·0050	0·0060
60	4·59	0·0051	0·0056
80	$6·80_6$	0·0055	0·0065
Tabelle 29. Chloroform 70°.			
je 3 ccm			
0	12·75	—	—
3	11·66	0·0129	0·013
6	10·45	0·0144	0·016
9½	9·16	0·0151	0·016
13	7·91	0·0159	0·018
17	6·63	0·0167	0·019
Wiederholung.			
0	8·49	—	—
3	7·47	0·0185	0·019
6	6·51	0·0198	0·020
9½	5·56	0·0193	0·020
13	4·63	0·0203	0·023

70° geht unzweifelhaft hervor, dass die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante mit der Verdünnung steigt, dass es sich also nicht um katalytische Vorgänge handelt.

Es ist unter diesen Umständen nicht möglich, die Temperaturabhängigkeit genau zu ermitteln. Wählen wir die Konstanten, welche möglichst gleichen Konzentrationen entsprechen, so ergibt sich $A = 6540$.

Temp.	t	c	k gef.	k ber.
40	0	12·65		
	171	11·66	0·000207	—
50	0	12·52		—
	60	10·97	0·00096	0·00093
60	—	—	—	0·0037
70	0	12·75		
	3	11·66	0·0129	0·0139

Was die Erklärung dieser Erscheinungen beim Chloroform betrifft, so ist daran zu erinnern, dass beim Zerfall von Ammoniumsalzen in Chloroform[1]) ganz ähnliche Verhältnisse vorliegen. Nachdem es sich ergeben hatte[2]), dass auch dort die Zerfallsprodukte nicht die Ursache der Erscheinung sein können, scheint es Paschke[3]) gelungen zu sein, das Ansteigen der Konstanten auf andere Weise zu erklären. Wede-

[1]) E. und O. Wedekind und J. Paschke, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1029 (1908). H. v. Halban, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2417 (1908).
[2]) H. v. Halban, loc. cit. [3]) Chem. Zeitg. **32**, 1179 (1908).

kind und Paschke hatten gefunden[1]), dass die betreffenden Ammoniumsalze in Chloroform zum Teil polymerisiert sind, ein Verhalten, welches bei andern Ammoniumsalzen schon früher bekannt war[2]) und auch neuerdings bei Akridinderivaten beobachtet wurde[3]).

Paschke führt nun das Ansteigen der Zerfallskonstanten darauf zurück, dass nur die einfachen Moleküle des Salzes an der Zerfallsreaktion beteiligt sind, und dass deren relative Konzentration mit steigender Verdünnung zunehmen muss. Hierbei wird vorausgesetzt, dass die Depolymerisation im Vergleich zu dem Zerfall unmessbar schnell erfolge. Ob die Verhältnisse bei den Sulfinsalzen ebenso liegen, lässt sich zunächst nicht entscheiden, denn der Weg, welchen Wedekind und Paschke einschlugen, um das Vorhandensein von Doppelmolekülen in chloroformischen Ammoniumsalzlösungen nachzuweisen, Verteilungsversuche gegen Wasser, ist hier nicht gangbar, weil das Triäthylsulfinbromid praktisch vollkommen in das Wasser geht. Es soll versucht werden, die Frage durch Messung der Dampfdruckerniedrigung oder der Siedepunktserhöhung unter vermindertem Druck zu entscheiden. Gegen die Erklärung durch Polymerisation spricht die Tatsache, dass der „Gang“ mit der Temperatur wächst.

Amylalkohol.

Kahlbaumscher „Amylalkohol frei von Pyridin“ wurde zweimal über Natrium destilliert und der bei 752 mm von 130·6 bis 131° übergehende Anteil verwendet. Wie man sieht, ist die Konstanz der Werte von k in diesem Lösungsmittel sehr gut und die Übereinstimmung der gefundenen mit den nach der Arrheniusschen Formel ($A = 7260$) berechneten durchaus befriedigend.

Tabelle 30.
Amylalkohol 50°.
je 3 ccm

t	c	k
0	7·73	—
3925	6·37	0·0000214
5964	5·77	0·0000213
8394	5·02	0·0000223
11266	4·37	0·0000220
15493	$5·94_5$	0·0000219
22370	$8·47_{10}$	0·0000216
	Mittel	0·0000218

Tabelle 31.
Amylalkohol 60°.
je 3 ccm

t	c	k
0	10·70	—
127	10·39	0·000102
371	9·81	0·000102
737	9·02	0·000101
1430	7·92	0·000102
2118	6·44	0·000104
2681	5·63	0·000104
	Mittel	0·000103

[1]) Loc. cit.

[2]) Hantzsch, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 1045 (1905); Herz und Levy, Jahr.-Ber. d. schles. Ges. f. vaterl. Kultur 1906.

[3]) Hantzsch, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 68 (1908).

Tabelle 32.

Amylalkohol 70°.

je 4 ccm

t	c	k
0	13·37	—
60	12·55	0·00046
114	11·90	0·00045
175	11·12	0·00046
241	10·40	0·00045
326	9·60	0·00044
	Mittel	0·00045

Tabelle 33.

Amylalkohol 80°.

je 3 ccm

t	c	k
0	12·00	—
31	9·74	0·00170
62	8·68	0·00166
94	7·60	0·00171
123	6·72	0·00178
153	5·95	0·00175
169	5·54	0·00176
	Mittel	0·00173

Wiederholung.

t	c	k
0	11·19	—
36	9·67	0·00173
69	8·51	0·00172
110	7·27	0·00170
	Mittel	0·00172

Tabelle 34.

Amylalkohol 90°.

je 3 ccm

t	c	k
0	11·20	—
9	9·80	0·0064
20	8·25	0·0066
30 ½	7·06	0·0066
41	5·95	0·0067
52	5·02	0·0067
	Mittel	0·0066

Wiederholung.

t	c	k
0	11·43	—
10	9·60	0·0065
20	8·19	0·0066
30	9·39$_4$	0·0062
45	7·22$_4$	0·0069

Tabelle 35.

Amylalkohol 98°.

je 3 ccm

t	c	k
0	11·73	—
3	10·37	0·0179
6	9·31	0·0167
10	7·81	0·0177
15	6·24	0·0182
21	4·70	0·0189
(27	3·46	0·0196)
	Mittel	0·0179

Tabelle 36.

Temp.	*k* gef.	*k* ber.
50	0·0000218	—
60	0·000103	0·000103
70	0·00046	0·00045
80	0·00173	0·00177
90	0·0066	0·0065
98	0·0179	0·0176

Propylalkohol.

Kahlbaumscher Propylalkohol wurde längere Zeit über geglühter Pottasche stehen gelassen und davon abdestilliert. 754 mm, 96·8—97·1°.

Tabelle 37.

Propylalkohol 60°.

je 3 ccm

t	c	k
0	12·07	—
476	11·55	0·0000399
1349	10·65	0·0000402
1909	10·10	0·0000405
2800	9·31	0·0000393
4229	8·19	0·0000398
	Mittel	0·0000399

Tabelle 38.

Propylalkohol 70·6°.

je 3 ccm

t	c	k
0	13·97	—
248 ½	12·50	0·000195
442	11·46	0·000195
700	10·28	0·000191
982	9·20	0·000185
1421	7·56	0·000188
	Mittel	0·000191

Tabelle 39.

Propylalkohol 80°.

t (je 3 ccm)	c	k
0	15·09	—
67	13·50	0·00072
139	12·03	0·00071
226	10·45	0·00071
447	7·43	0·00069
	Mittel	0·00071

Tabelle 40.

Propylalkohol 90°.

t (je 3 ccm)	c	k
0	13·44	—
42 ½	10·33	0·00269
65	9·00	0·00268
91	7·58	0·00272
115	6·59	0·00269
145	5·46	0·00270
	Mittel	0·00270

Tabelle 41.

Propylalkohol 98°.

t (je 3 ccm)	c	k
0	13·16	—
8	11·52	0·0072
26	8·49	0·0073
35	7·32	0·0073
46	6·08	0·0075
56	5·01	0·0074
56	8·60₆	0·0073
	Mittel	0·0073

Wiederholung.

t	c	k
0	13·36	—
8	14·22	0·0076
17	12·25	0·0074
26	10·72	0·0071
35	9·06	0·0073
45	7·61	0·0074
	Mittel	0·0074

Tabelle 42.

Temp.	*k* gef.	*k* ber.
60	0·0000399	—
70	0·000177	—
70·6	0·000191	0·000193
80	0·00071	0·00072
90	0·00270	0·00270
98	0·0074	0·0074

Auch hier ist sowohl die Konstanz der einzelnen Werte als auch ihre Übereinstimmung mit den berechneten ($A = 7380$) gut.

Benzylalkohol.

Im Laboratorium dargestellt, mit Natriumbisulfitlösung ausgeschüttelt, von diesem wieder befreit[1]), die ätherische Lösung über Chlorcalcium getrocknet. 750 mm, 204 bis 205°.

Tabelle 43.

Benzylalkohol 80°.

je 3 ccm

t	c	k
0	20·83	—
115	18·79	0·000390
235	16·87	0·000390
508	13·28	0·000385
(830	10·47	0·000360)
	Mittel	0·00039

[1]) J. Meisenheimer, Ber. d. d. chem. Ges. 41, 1420 (1908).

Tabelle 44.

Benzylalkohol 90°.

je 3 ccm

t	c	k
0	18·43	—
36	16·16	0·00158
75	13·90	0·00163
111	12·20	0·00161
169	19·97	0·00158
241	7·80	0·00155
	Mittel	0·00159

Tabelle 45.

Benzylalkohol 98°.

je 3 ccm

t	c	k
0	16·35	—
9	14·80	0·0048
19	13·30	0·0047
30	11·87	0·0047
48	9·82	0·0046
65	7·96	0·0048
	Mittel	0·0047

Die Arrheniussche Formel scheint hier nicht gut zu stimmen, berechnet man aus k_{80} mit $A = 7450$ die Werte für die beiden andern Temperaturen, so erhält man $k_{90} = 0{\cdot}00149$, $k_{98} = 0{\cdot}0053$. Ob diese Abweichungen reell sind, können erst Versuche über ein grösseres Temperaturgebiet zeigen.

Essigsäure.

Eisessig „Kahlbaum" wurde verwendet.

Tabelle 46.

Essigsäure 80°.

je 3 ccm

t	c	k
0	11·90	—
180	10·32	0·00034
321	9·18	0·00035
458	8·30	0·00034
637	7·04	0·00036
803	6·09	0·00036
965	5·40	0·00036
	Mittel	0·00035

Tabelle 47.

Essigsäure 88°.

je 3 ccm

t	c	k
0	15·75	—
52	14·31	0·00080
107	13·10	0·00075
221	10·55	0·00079
281	9·38	0·00081
357	8·04	0·00082
466	6·47	0·00083
	Mittel	0·00080

Tabelle 48.

Essigsäure 98°.

je 3 ccm

t	c	k
0	13·19	—
17	11·93	0·00256
35	10·71	0·00258
55	9·47	0·00262
75	8·38	0·00263
95	7·31	0·00270
116	6·40	0·00271
142	5·35	0·00275
	Mittel	0·00265

Es scheint, dass die Konstanten ansteigen. Auch hier ist die Übereinstimmung mit der Arrheniusschen Formel nicht befrie-

digend. Aus k_{80} erhält man mit $A = 6087$, $k_{88} = 0{\cdot}00084$ und $k_{98} = 0{\cdot}0024$. Es wurde auch ein Versuch über den Einfluss von Wasserzusatz gemacht.

Tabelle 49.

Essigsäure + 5·07 % Wasser = 15·1 Mol.-%. 98°.

je 3 ccm

t	c	k
0	16·55	—
45	15·30	0·00076
108	13·62	0·00078
177	12·12	0·00076
235	10·93	0·00077
	Mittel	0·00077

Man sieht, dass die verzögernde Wirkung des Wassers auch hier beträchtlich, aber bedeutend schwächer ist als bei Aceton. Während dort ein Zusatz von 4·76 Gewichtsprozenten die Geschwindigkeit etwa auf $^1/_{20}$ herabdrückte, wird hier die Geschwindigkeit durch 5·07% Wasser nicht einmal auf $^1/_4$ herabgesetzt.

Es seien der Vollständigkeit halber je eine Messung in Äthylalkohol und Methylalkohol angeführt. Diese Messungen werden noch fortgesetzt.

Methylalkohol.

Kahlbaumscher „Methylalkohol I" über Kalk destilliert: 752 mm 64·3 bis 65·3°.

Tabelle 50.

Methylalkohol 98°.

je 5 ccm

t	c	k	k_1
0	8·41		
121	7·72	0·00031	0·00031
250	7·08	0·00030	0·00029
372	6·64	0·00028	0·00023
540	6·18	0·00025	0·00019

Auffallend ist der geringe Wert der Konstanten und ihr stark fallender Gang. Es ist wahrscheinlich, dass diese Erscheinung durch die Gegenreaktion verursacht wird, denn die Abnahme der Konzentration des nichtdissociierten Anteiles beträgt, falls man die Werte, welche Carrara für das Jodid erhalten hat, annimmt, in dem Konzentrationsintervall, um das es sich hier handelt, nur etwa 5%.

Äthylalkohol.

Über Kalk getrocknet und destilliert. 760 mm, 78·1°.

Tabelle 51a.

Äthylalkohol 98°.

je 5 ccm

t	c	k
0	9·10	—
21	7·98	0·0027
40½	7·15	0·0026
61½	6·25	0·0027
80	5·61	0·0026
	Mittel	0·00265

Tetrabromäthan.

Von diesem Lösungsmittel stand mir nur eine kleine Probe zur Verfügung. Das Präparat war im Laboratorium dargestellt und farblos. Ich gebe die folgende Messung der Vollständigkeit halber, die Zahlen sind unsicher, weil das Präparat vielleicht nicht ganz rein war.

Tabelle 51b.

Tetrabromäthan 40°.

je 2 ccm

t	c	k
0	9·56	—
88	8·82	0·00040
181	8·28	0·00035
317	7·37	0·00036
439	6·45	0·00039
564	5·82	0·00038
	Mittel	0·00038

Die Geschwindigkeit ist etwa dieselbe wie in Tetrachloräthan.

Ich führe noch einige Messungen an, welche mit einem Ammoniumsalz ausgeführt wurden, weil von diesen Daten später Gebrauch gemacht werden soll.

Messungen mit Parabromphenyldimethylallylammoniumbromid.

Dieses Salz wurde aus $p\text{-}BrC_6H_4N(CH_3)_2$ und C_3H_5Br durch Zusammengiessen und Erwärmen auf 40° dargestellt. Es wurde in Alkohol gelöst und mit Äther gefällt.

0·1759 g verbrauchten 30·55 0·01788-norm. $AgNO_3$

gef. 24·83% Br. ber. 25·00% Br.

Tetrachloräthan.

Zerfallsgeschwindigkeit.

Tabelle 52.

Tetrachloräthan 25°.

je 5 ccm

t	c	k
0	12·42	—
390	11·57	0·000079
1266	9·90	0·000078
1850	8·85	0·000080
2690	7·55	0·000080
3277	6·95	0·000077
4125	5·90	0·000078
4740	5·34	0·000077
	Mittel	0·000078

Tabelle 53.

Tetrachloräthan 35°.

je 3 ccm

t	c	k
0	9·52	—
77	8·90	0·00038
240	7·78	0·00037
375	$9·10_4$	0·00038
660	$7·12_4$	0·00038
1460	$4·43_5$	0·00038
	Mittel	0·00038

Daraus ergibt sich $\frac{k_{35}}{k_{25}} = 4·8$.

Bildungsgeschwindigkeit.

Tabelle 54.

Tetrachloräthan 25°.

$A = 0·220,\ B = 0·192$

t	x	k
435	0·0272	0·0017
1390	0·065	0·0016
	Wiederholung. $A = 0·190,\ B = 0·210$	
105	0·0077	0·0019
300	0·0181	0·0017
641	0·0354	0·0017
1431	0·061	0·0016
	Mittel	0·0017

Tabelle 55.

Tetrachloräthan 35°.

$A = 0·482,\ B = 0·305$

t	x	k
42	0·0174	0·0030
117	0·0431	0·0028
251	0·083	0·0029
362	0·107	0·0028
445	0·125	0·0029
	Mittel	0·0029

Hier bedeutet A die Konzentration des $p\text{-}BrC_6H_5N(CH_3)_2$, B die des C_3H_5Br in Molen pro Liter, x die Konzentration des gebildeten Salzes. Die Konstanten wurden nach der Formel gerechnet:

$$k = \frac{x}{t\sqrt{A.B(A-x)(B-x)}}.$$

Diese Formel hat vor der für das Arbeiten mit nichtäquivalenten Mengen sonst üblichen den Vorzug, dass in ihr nicht der Faktor $(A-B)$ vorkommt. Durch diesen Faktor wird die gewöhnliche Form praktisch unbrauchbar, wenn die Werte von A und B einander sehr nahe liegen. Es ergibt sich $\frac{k_{35}}{k_{25}} = 1·7$.

Chloroform.

Zerfallsgeschwindigkeit.

Tabelle 56.

Chloroform 25°.

je 5 ccm

t	c	k
0	17·10	—
418	16·68	0·000026
1950	15·18	0·000027
2920	14·38	0·000026
1225	13·10	0·000027
660	11·90	0·000028
5900	6·34	0·000027
300	5·95	0·000027
	Mittel	0·000027

Tabelle 57.

Chloroform 35°.

je 3 ccm

t	c	k
0	11·78	—
65	11·52	0·000149
315	10·66	0·000138
500	10·07	0·000137
1420	7·50	0·000138
1887	6·31	0·000144
2880	4·54	0·000144
	Mittel	0·000142

Es ergibt sich $\frac{k_{35}}{k_{25}} = 5{\cdot}3$.

Bildungsgeschwindigkeit.

Tabelle 58.

Chloroform 25°.

$A = 0{\cdot}208$, $B = 0{\cdot}200$

t	x	k
420	0·0093	0·00054
1390	0·0270	0·00057
1825	0·0356	0·00055
2865	0·0497	0·00054
3270	0·0543	0·00054
	Mittel	0·00055

Tabelle 59.

Chloroform 35°.

$A = B = 0{\cdot}426$

t	c	k
75	0·0127	0·00101
220	0·0373	0·00103
317	0·0505	0·00100
418	0·065	0·00102
	Mittel	0·00102

Es ergibt sich $\frac{k_{35}}{k_{25}} = 1{\cdot}9$.

Nitrobenzol.

Zerfallsgeschwindigkeit.

Tabelle 60.

Nitrobenzol 25°.

je 50 ccm

t	c	k
0	7·96	—
291	7·55	0·000079
1091	6·50	0·000081
1538	5·98	0·000081
2479	5·08	0·000079
	Mittel	0·000080

Tetrabromäthan.

Zerfallsgeschwindigkeit.

Tabelle 61.

Tetrabromäthan 25°.

je 5 ccm

t	c	k
0	4·52	—
295	4·05	0·00016
715	3·38	0·00018
1380	2·83	0·00015
1820	2·34	0·00016
2830	1·62	0·00016
	Mittel	0·00016

Hier gilt das oben für den Zerfall des $(C_2H_5)_3SBr$ in demselben Lösungsmittel Gesagte.

Ich führe einen Versuch über die Zerfallsgeschwindigkeit dieses Salzes in Aceton an. Obwohl die Zahlen wegen der geringen Löslichkeit des Salzes keinen Anspruch auf Genauigkeit machen können, geht aus ihnen doch unzweifelhaft hervor, dass sich die Geschwindigkeiten in Aceton, Tetrachloräthan und Nitrobenzol hier analog verhalten, wie beim Triäthylsulfinbromid.

Tabelle 62.

Aceton 35°.

t	ccm Lösung	ccm $AgNO_3$	k
0	20	2·89	—
277	20	2·09	0·00051
547	30	2·20	0·00054
1315	40	1·45	0·00045

Molekulargewichtsbestimmungen.

Nach E. Wedekind[1]) sollen höhere Ammoniumsalze, speziell das Phenylbenzylallylmethylammoniumjodid in siedendem Chloroform ganz abnorme Siedepunktserhöhungen verursachen, und zwar soll die Erhöhung das Drei- bis Vierfache der dem einfachen Molekulargewicht entsprechenden betragen. Wedekind schliesst daraus, dass solche Salze in Chloroform „mindestens in drei Bestandteile gespalten sein müssen", und spricht die Vermutung aus, dass das Benzyljodid noch weiter zerfalle[2]).

Dies erscheint von vornherein sehr unwahrscheinlich[3]). Es schien

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 45, 234 (1903). Nach Versuchen von Teletow.

[2]) Loc. cit. Vgl. auch Samml. chem. u. chem.-techn. Vortr. XIV. 5, 205 (1909).

[3]) Nach H. O. Jones, Journ. chem. Soc. 79, 230 (1904) sollte diese Tatsache andeuten, dass „die Ebullioskopie hier nicht anwendbar sei".

mir aber notwendig, die Versuche Teletows zu wiederholen, da das Auftreten solcher komplizierter Nebenreaktionen die Ammoniumsalze ungeeignet erscheinen lassen würde, als Beispiel einer umkehrbaren Reaktion zu dienen.

Phenylbenzylallylmethylammoniumjodid in Chloroform.

0·995 g in 35·75 g $CHCl_3$. Es wurde nach Einwurf des Salzes 38 Minuten lang sieden gelassen, in den letzten 10 Minuten änderte sich der Siedepunkt nur noch um 0·002°. Erhöhung 0·562°. M gef. = 182, M ber. = 365. Als Konstante wurde 36·6 benutzt.

Zur Kontrolle wurde ein Versuch mit Dimethylanilin ausgeführt. 0·5165 g Dimethylanilin in 37·50 g $CHCl_3$. Erhöhung 0·427°. M gef. = 118, M ber. = 121.

0·690 g Phenylbenzylallylmethylammoniumjodid in 39·35 g $CHCl_3$. Es wurde nach Einwurf 45 Minuten sieden gelassen, von der 16. Minute an blieb die Temperatur innerhalb 0·002° konstant. Erhöhung 0·324°. M gef. = 199.

0·843 g in 36·60 g $CHCl_3$. Erhöhung 0·433°. M gef. = 195. Es wurden in dieselbe Lösung noch 0·650 g Salz eingetragen. Erhöhung 0·357°. M gef. = 182.

0·643 g in 36·95 g $CHCl_3$. Erhöhung 0·327°. M gef. = 195.

Die Werte schwanken bis zu 9%, was bei Chloroform häufig vorkommt[1]). Ihr Mittelwert 190 ist aber höher als die Hälfte des berechneten Molekulargewichtes $^{365}/_2$ = 182·5, und die einzelnen Werte gehen nicht unter 182 herab, während bei Wedekind die Zahlen bis 104 heruntergehen.

Die von Wedekind (bzw. Teletow) beobachteten abnormen Siedepunktserhöhungen können also nur auf Versuchsfehlern beruhen.

Theoretischer Teil.

Reaktionsgeschwindigkeit und Lösungsmittel.

Seit Menschutkin[2]) zum ersten Male gezeigt hat, dass das Lösungsmittel einen ungeheuern Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat, ist die Frage nach dem Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Lösungsmittel an einer grössern Anzahl von Beispielen untersucht worden.

Die weitere Entwicklung des Problems wurde durch zwei Tatsachen bestimmt: durch die Erfolge der Ionentheorie und ihre Entwicklung

[1]) Beckmann, Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 177 (1908).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **6**, 41 (1890).

nach der rein physikalischen Richtung und anderseits durch die Entwicklung und den Erfolg der Untersuchungen über Katalyse.

Schon Menschutkin vermutete einen Parallelismus zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit in einem Lösungsmittel und der elektrolytischen Dissociation in ihm gelöster Stoffe. Dieser Gedanke tritt noch ausgesprochener bei Carrara[1]) hervor, und später versuchte man sogar, die kinetischen Erscheinungen durch die Annahme zu deuten, dass alle Reaktionen Ionenreaktionen sind[2]).

Anderseits erklärte bereits Ostwald[3]) in seinem bekannten Vortrage auf der Hamburger Naturforscherversammlung den von Menschutkin gefundenen Einfluss des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit für ein „ausgezeichnetes Beispiel von Katalyse". Die Auffassung des Lösungsmittels als Katalysator ist seitdem immer wieder vertreten worden[4]).

Trotzdem nun, wie erwähnt, in den letzten 20 Jahren zahlreiche Fälle untersucht wurden, konnte bis heute keinerlei allgemeiner Zusammenhang zwischen dem Einfluss der Lösungsmittel auf die Reaktionsgeschwindigkeit und ihren übrigen Eigenschaften festgestellt werden. Ja, die Reihenfolge der Reaktionsgeschwindigkeit in verschiedenen Lösungsmitteln ist häufig für verschiedene Reaktionen eine ganz verschiedene. Es seien einige besonders charakteristische Beispiele erwähnt. Die Esterbildung aus Essigsäureanhydrid und Alkohol[5]) verläuft in Hexan doppelt so schnell, wie in Benzol. Die Ammoniumsalzbildung[6]) dagegen in Benzol 38 mal so schnell wie in Hexan; der Zerfall der Camphocarbonsäure[4]) erfolgt in Phenetol langsamer als in Benzol, die Ammoniumsalzbildung[6]) dagegen in Phenetol dreimal schneller als in Benzol. Die Einwirkung von Brom auf Benzaldehyd[7]) verläuft in Tetrachlorkohlenstoff 1000 mal so schnell als in Chloroform, die Einwirkung von Jod auf Allylalkohol[8]) dagegen in Chloroform etwa dreimal schneller als in Tetrachlorkohlenstoff.

Bei der grossen Bedeutung, welche man vielfach der Dielektrizi-

---

[1]) Gazz. chim. ital. **24**, I, 180; II, 522 (1894).

[2]) Vgl. z. B. Euler, Zeitschr. f. physik. Chemie **36**, 641 (1901); Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **43**, 385 (1903).

[3]) „Über Katalyse" Leipzig, Hirzel 1902.

[4]) Vgl. Bredig und Balcom, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 740 (1908). Stobbe, Lieb. Ann. **326**, 360 (1903).

[5]) Menschutkin, Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 611 (1887).

[6]) Menschutkin, Zeitschr. f. physik. Chemie **6**, 41 (1890).

[7]) Herz und Dick, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2645 (1908).

[8]) Herz und Mylius, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2898 (1907).

tätskonstante der Lösungsmittel zuschreibt, ist es nur natürlich, dass man in erster Linie versuchte, die Reaktionsgeschwindigkeit mit dieser Grösse zu verknüpfen. Während es aber anfangs schien, als ob sich solche Beziehungen aufstellen liessen, mussten später bei jedem neuen Fall die Regeln komplizierter gefasst oder aufgegeben werden [1]).

Man kann sagen, dass bisher eine auch nur qualitative Systematik dieses Gebietes nicht existiert.

Angesichts dieser Tatsache könnte es aussichtslos erscheinen, bei der Untersuchung weiterer Fälle vorläufig mehr erreichen zu wollen als eine Vergrösserung des Tatsachenmaterials, wenn es nicht möglich erschiene, die Frage unter einem Gesichtspunkt anzugreifen, welcher bisher nicht oder zu wenig beachtet wurde.

Der Einfluss des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist ein komplexes Phänomen. Es wird das Gleichgewicht verschoben und die Geschwindigkeit beeinflusst [2]). Solange wir aber nicht wissen, ob und in welcher Weise der kinetische und statische Einfluss des Lösungsmittels miteinander zusammenhängen, sind wohl einfache Beziehungen nicht zu erwarten. Indem das Lösungsmittel das Gleichgewicht verschiebt, ändert es den Quotienten der beiden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten. Es ist von vornherein nicht zu sagen, wie sich diese Änderung auf die beiden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten verteilen wird. Keinesfalls ist es aber statthaft, den Einfluss eines Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit als einen katalytischen aufzufassen, wenn nicht nachgewiesen ist, dass eine Gleichgewichtsverschiebung nicht stattfindet [3]). Findet eine solche statt, so kann im allgemeinen für die beiden Gegenreaktionen nicht dieselbe Beziehung zu den Eigenschaften des Lösungsmittels bestehen, und schon aus diesem Grunde ist eine einfache Beziehung der Reaktionsgeschwindigkeit zu den physikalischen Eigenschaften des Lösungsmittels höchstens dann zu erwarten, wenn die Gleichgewichtsverschie-

---

[1]) Vgl. z. B. Stobbe, Lieb. Ann. **326**, 360 (1903); Dimroth, Lieb. Ann. **335**, 1 (1904); Michael und Hibbert, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1080 (1908) bestreiten, dass diese Beziehung bei tautomeren Umwandlungen gilt. Nach Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 633 (1908). Rivista di Scienza I (1909) soll sie bei der Bildung der Ammoniumsalze quantitativ gelten (s. u.).

[2]) Vgl. van't Hoff. Vorlesungen I, 214.

[3]) Die ursprüngliche Definition des Katalysators, bei deren Aufstellung man die Wirkung von in sehr kleiner Konzentration anwesenden Stoffen im Auge hatte, lässt sich auf das Lösungsmittel eben nicht anwenden, weil dieses die Potentiale der gelösten Stoffe beeinflusst.

bung eine solche zeigt. Darum aber, ob das Gleichgewicht beeinflusst wird, hat man sich bei der Untersuchung des Zusammenhanges zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Lösungsmittel meist nicht bekümmert. Überhaupt war der Einfluss des Lösungsmittels auf das Gleichgewicht bis vor kurzem nur in bezug auf zwei Typen von Gleichgewichten einigermassen genau bekannt: die elektrolytischen Gleichgewichte und die Polymerisation [1]).

Dass man bei den andern Reaktionen im allgemeinen diesen Einfluss des Lösungsmittels vollständig ausser Betracht liess, ist wohl dadurch zu erklären, dass man mit Vorliebe gerade Reaktionen untersuchte, welche praktisch vollständig verlaufen, bei welchen also eine etwaige Gleichgewichtsverschiebung sich nicht bemerkbar macht.

Es ist aber natürlich prinzipiell vollständig gleichgültig, wie weit das Gleichgewicht nach einer Seite verschoben ist, denn innerhalb des Gebietes, welches für unsere analytischen Hilfsmittel als „vollständig" bezeichnet werden muss, kann die Gleichgewichtskonstante um jeden beliebigen Betrag variieren. Übrigens gelingt es manchmal einer genauern Untersuchung, die Umkehrbarkeit einer Reaktion nachzuweisen, welche zunächst für praktisch nicht umkehrbar gehalten wurde. So hat Osaka [2]) kürzlich gezeigt, dass die Zuckerinversion in konzentrierten Lösungen zu einem messbaren Gleichgewicht führt.

Es sind also nur dann einfache Beziehungen zwischen den Eigenschaften des Lösungsmittels und der Reaktionsgeschwindigkeit zu erhoffen, wenn es gelingt, die beiden Einflüsse des Lösungsmittels, den katalytischen und den gleichgewichtsverschiebenden voneinander zu trennen. Wir wollen uns jetzt der Frage zuwenden, ob und auf welche Weise dies möglich ist.

van't Hoff hat einen Weg hierzu angegeben [3]).

Besteht zwischen drei gelösten Stoffen A, B und C ein Gleichgewicht:

$$A + B \rightleftarrows C,$$

dann ist:

$$(A)(B) = K(C), \tag{1}$$

wo die eingeklammerten Buchstaben die Konzentrationen bedeuten. Ebenso ist für die Gasphase:

---

[1]) van't Hoff, loc. cit. Über das Gleichgewicht $NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$ in verschiedenen Lösungsmitteln hat Cundall Versuche angestellt. Journ. Chem. Soc. **59**, 1076 (1891): **67**, 794 (1895).

[2]) Journ. Coll. of Sc. Univ. of Tokyo (1908).

[3]) Loc. cit.

$$(a)(b) = \varkappa (c), \tag{2}$$

wo die eingeklammerten kleinen Buchstaben die Konzentrationen in der Gasphase bedeuten. Daraus erhält man durch Division und Umformung:

$$\varkappa \frac{L_A . L_B}{L_C} = K, \tag{3}$$

wo L die Löslichkeit des betreffenden Stoffes im Vergleich zur Gasphase (Henryscher Koeffizient) bedeutet. (Vgl. van't Hoff Vorlesungen I, 108.) Ist also der Quotient $\frac{L_A . L_B}{L_C}$ für zwei Lösungsmittel verschieden, dann ist es auch K.

Es ist also zur Entscheidung der Frage, ob das Gleichgewicht von Lösungsmittel zu Lösungsmittel variiert, durchaus nicht notwendig, dass die Reaktion praktisch umkehrbar ist, es genügt vielmehr, die relativen Löslichkeiten der beteiligten Stoffe zu kennen.

Um nun die Trennung der beiden Einflüsse des Lösungsmittels vorzunehmen, geht van't Hoff folgenden Weg: er führt als neue Konzentrationseinheit die durch die Henryschen Koeffizienten dividierten Konzentrationen ein und erhält aus:

$$-\frac{d(C)}{dt} = k_1 (C),$$

und:
$$\frac{d(C)}{dt} = k_2 (A)(B),$$

$$-\frac{d(C)}{dt} = H_1 \frac{(C)}{L_c},$$

und:
$$\frac{d(C)}{dt} = H_2 \frac{(A).(B)}{L_A L_B},$$

wo H_1 und H_2 neue Konstanten sind. Und daraus:

$$H_1 = k_1 . L_C,$$
$$H_2 = k_2 L_A L_B.$$

Da nun:
$$\frac{H_1}{H_2} = \frac{k_1 . L_C}{k_2 L_A . L_B} = \varkappa,$$

ist der Quotient dieser neuen Konstanten unabhängig vom Lösungsmittel, eine Gleichgewichtsverschiebung hat also auf diese Konstanten keinen Einfluss, und ihre Abhängigkeit vom Lösungsmittel kann man daher nach van't Hoff als Kontaktwirkung betrachten. van't Hoff spricht deshalb die Erwartung aus, dass sich bei Verwendung dieser

Konstanten eine bessere Beziehung zu den Eigenschaften des Lösungsmittels ergeben werde, als bei Verwendung der gewöhnlichen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten. Er hatte dabei die Versuche von Buchböck[1]) über die Reaktion zwischen Kohlenoxysulfid und Wasser im Auge.

Tatsächlich ist dieser Weg, die gleichgewichtsverschiebende Wirkung des Lösungsmittels zu eliminieren, bisher nur von Buchböck[2]) begangen worden, alle andern Forscher haben Beziehungen zwischen den gewöhnlichen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und den Eigenschaften des Lösungsmittels gesucht.

Es ist also noch die Frage, ob man nicht durch Einführung der Löslichkeiten der reagierenden Stoffe eine weitgehende Vereinfachung der Zusammenhänge in dem bisherigen Material erreichen könnte.

Zunächst wollen wir die van't Hoffschen Gleichungen noch genauer betrachten. Der Quotient $\frac{\text{Konzentration}}{\text{Löslichkeit}}$ gewinnt anschauliche Bedeutung, wenn man sich vergegenwärtigt, dass er nichts anderes bedeutet, als den Partialdruck des gelösten Stoffes. Von katalytischen Einflüssen abgesehen, soll also die Reaktion in solchen Lösungen gleichschnell erfolgen, in denen die reagierenden Stoffe gleichen Partialdruck haben, bzw. in Lösungen, welche bezüglich der reagierenden Stoffe im Verteilungsgleichgewicht stehen.

Es ist nun die Frage, ob die von van't Hoff vorgenommene Zerlegung die einzige ist, welche den thermodynamischen Gleichungen genügt. Das ist nicht der Fall. Man kann nämlich auch setzen:

$$k_1 = h_1 L_A L_B,$$
$$k_2 = h_2 L_C,$$

wo h_1 und h_2 neue Konstanten sind.

Oder:
$$h_1 = \frac{k_1}{L_A L_B},$$
$$h_2 = \frac{k_2}{L_C},$$

dann ist:
$$\frac{h_1}{h_2} = \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{L_C}{L_A L_B} = \varkappa.$$

Die so definierten Konstanten h erfüllen also ebenfalls die Bedingung, dass ihr Quotient vom Lösungsmittel unabhängig ist.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 23, 123 (1897).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 34, 229 (1900).

Beide Zerlegungen führen natürlich zu verschiedenen Definitionen der katalytischen Wirkung des Lösungsmittels. Nach der einen ist die katalytische Wirkung des Lösungsmittels definiert durch die Variation der mit der Löslichkeit des verschwindenden Systems multiplizierten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten; nach der andern durch die Variation der durch die Löslichkeit des entstehenden Systems dividierten. In jedem Fall ist die katalytische Wirkung natürlich nur relativ definiert. Die Frage, ob es möglich wäre, die katalytische Wirkung des Lösungsmittels auf die Gasphase zu beziehen und dadurch gewissermassen absolut zu definieren, hat kaum praktische Bedeutung, weil es wohl selten möglich sein wird, dieselbe Reaktion nicht nur in Lösung, sondern auch als homogene Gasreaktion zu untersuchen.

Formell kann man zwischen diesen beiden Definitionen des katalytischen Einflusses des Lösungsmittels nicht entscheiden; es ist vielmehr die Frage, welche von ihnen, bzw. ob überhaupt eine von ihnen eine einfache Systematik der Tatsachen ermöglicht.

Für van 't Hoffs Zerlegung des Quotienten

$$\frac{k_1 L_C}{k_2 L_A L_B}$$

spricht von vornherein, dass die Partialdrucke anschauliche und für das Gleichgewicht massgebende Grössen sind. Ihre Einführung in die Kinetik begegnet aber anderseits gewissen Schwierigkeiten (s. u.).

Das vorliegende kinetische Material ist nun leider in dieser Richtung grösstenteils nicht zu verwerten, weil die betreffenden Löslichkeiten meist nicht bekannt sind. Die Löslichkeit fester Stoffe ist meist leicht zu messen und ist dem Henryschen Koeffizienten proportional; sie enthält noch den gewöhnlich unbekannten Dampfdruck des festen Stoffes, den man einfach mit der ebenfalls meist unbekannten Konstanten $\varkappa$ zusammenfasst.

Anders ist es mit den Henryschen Koeffizienten der mit dem Lösungsmittel völlig oder weitgehend mischbaren Flüssigkeiten. Diese zu messen, ist meist mühsam und schwierig, und deshalb liegen darüber nur ganz wenige Angaben vor, so dass wir nicht einmal sicher wissen, inwieweit man im allgemeinen den Henryschen Satz hier als gültig ansehen darf. van 't Hoff beschränkt auch seine Formulierungen auf schwerlösliche Stoffe; sie gelten aber natürlich, soweit der Henrysche Satz gilt, und wo die Abweichungen vom Henryschen Satz nicht sehr gross sind, wird man diese Überlegungen zum mindesten noch qualitativ anwenden können.

Trotzdem, wie gesagt, für die meisten untersuchten Reaktionen die Löslichkeitsdaten fehlen, lässt sich doch aus dem vorliegenden Material einiges schliessen. Im einfachsten Fall der linearen Dampfdruckkurve der Gemische ist der Partialdruck des gelösten Stoffes unabhängig vom Lösungsmittel durch den Molenbruch gegeben. In solchen Fällen tritt nur eine verhältnismässig kleine Variation mit dem Molekulargewicht des Lösungsmittels ein, weil man in der Kinetik die Konzentrationen auf Volumeinheiten und nicht auf Mole des Lösungsmittels bezieht. Nun kann man aus dem vorliegenden Material[1]) ersehen, dass bei völlig mischbaren organischen Flüssigkeiten die Abweichungen von der Mischungsregel verhältnismässig klein sind, d. h. die Variation des Partialdruckes mit dem Lösungsmittel ist hier viel kleiner als bei den Lösungen verhältnismässig schwer löslicher fester Stoffe, besonders der Salze.

Betrachten wir nun den best untersuchten Fall. Walden[2]) hat im Anschluss an seine umfassenden Untersuchungen über organische Lösungsmittel die Menschutkinschen Versuche über die Bildungsgeschwindigkeit des Tetraäthylammoniumjodids aus Äthyljodid und Triäthylamin wieder aufgenommen. Er findet nun in einer Reihe von 11 Lösungsmitteln, dass die Bildungsgeschwindigkeit ungefähr proportional der Löslichkeit des gebildeten Salzes ist. Da Walden[3]) früher gefunden hatte, dass die dritte Wurzel aus der Löslichkeit des $(C_2H_5)_4NJ$ ungefähr proportional der Dielektrizitätskonstante ist, drückt er sein Resultat auch dahin aus, dass die „lineare Reaktionsgeschwindigkeit“ ungefähr proportional der Dielektrizitätskonstante sei.

Walden nimmt also an, dass zwischen Dielektrizitätskonstante und Reaktionsgeschwindigkeit ein enger Zusammenhang besteht.

Wenden wir nun die obigen Betrachtungen auf den vorliegenden Fall an. Über die Partialdrucke des Triäthylamins über seinen Lösungen in organischen Lösungsmitteln liegen keine direkten Messungen vor. Hantzsch und Vagt[4]) haben die Verteilungskoeffizienten des Trimethylamins zwischen Wasser und Äther und zwischen Wasser und Toluol gemessen und gefunden, dass dieselben sich nur wenig unterscheiden, und zwar geht das Trimethylamin verhältnismässig stärker in den Äther,

[1]) Vgl. Zawidzki, Zeitschr. f. physik. Chem. **35**, 129 (1900); Kuenen, Verdampfung und Verflüssigung usw. Leipzig 1906. Vgl. dazu Dolezalek, Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 727 (1908).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **61**, 633 (1908); Chemikerzeitung **31**, 904 (1907). Rivista die Scienza I (1907).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chem. **55**, 683 (1906); **61**, 633 (1908).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chem. **38**, 705 (1901).

was wahrscheinlich darauf beruht, dass der Äther dabei viel Wasser enthält.

Die Verteilung des Triäthylamins haben Hantzsch und Vagt leider nur gegen Toluol gemessen. Es liegen aber Messungen von Herz und Fischer[1]) über die Verteilung des Triäthylamins zwischen Wasser und Amylalkohol vor, aus deren Vergleich mit den Messungen von Hantzsch und Vagt sich ergibt, dass Triäthylamin bei gleicher Konzentration der wässerigen Lösung in Amylalkohol etwa dreimal konzentrierter ist, als in Toluol. Immerhin ist auch dieser Unterschied klein im Vergleich zu den Unterschieden in der Löslichkeit von Tetraäthylammoniumjodid in Kohlenwasserstoffen einerseits und Alkoholen anderseits. Die Partialdrucke des Äthyljodids über Lösungen in Äthylacetat und Tetrachlorkohlenstoff wurden von Zawidzki[2]) gemessen. In diesen beiden Fällen sind die Abweichungen von der Mischungsregel sehr klein. Im ganzen können wir annehmen, dass das Produkt der Partialdrucke des Triäthylamins und des Jodäthyls wenig mit dem Lösungsmittel variieren wird im Vergleich zu der Löslichkeit des Salzes, bzw. der Bildungsgeschwindigkeit, welche in Nitromethan etwa 10000 mal grösser sind, als in Hexan. Ein etwas abweichendes Verhalten werden vielleicht die alkoholischen Lösungen zeigen. Es ist zu erwarten, dass in Alkoholen, besonders in den niedermolekularen, das Äthyljodid weniger löslich, das Triäthylamin löslicher sein wird, als in Lösungsmitteln, welche keine Hydroxylgruppe enthalten (vgl. u.).

Im Sinne van 't Hoffs hätten wir es also bei den Waldenschen Versuchen in der Hauptsache mit einem katalytischen Einfluss des Lösungsmittels zu tun, welcher in deutlicher Beziehung zur Dielektrizitätskonstante stünde.

Da aber die Bildungsgeschwindigkeit ungefähr proportional der Löslichkeit des Salzes ist, muss die Zerfallsgeschwindigkeit des Salzes ungefähr proportional dem Produkt der Löslichkeiten von Äthyljodid und Triäthylamin sein, denn aus:

$$k_2 = h_2 \,.\, L_C$$

und:

$$\frac{k_1}{k_2} = \varkappa \frac{L_A \,.\, L_B}{L_C}$$

folgt $k_1 = h_2 \varkappa \,.\, L_A L_B = h_1 L_A \,.\, L_B$.

Wenn aber das Produkt $L_A L_B$ nur wenig mit dem Lösungsmittel variiert, kann auch k_1 nur wenig vom Lösungsmittel abhängen. Eine

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 4746 (1904).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **35**, 129 (1900).

Prüfung dieses Schlusses ist an dem Beispiel des Tetraäthylammoniumjodids nicht möglich, aber die Messungen, welche oben (Tabellen 52, 56, 60) wiedergegeben sind, sprechen wenigstens in diesem Sinne, denn es ist auffallend, dass dort die Zerfallsgeschwindigkeit eines Ammoniumsalzes in zwei so verschiedenen Lösungsmitteln wie Tetrachloräthan und Nitrobenzol etwa gleichschnell erfolgt. Von den analogen Verhältnissen beim Triäthylsulfinbromid wird noch die Rede sein.

Es würde also die Zerfallsgeschwindigkeit des Tetraäthylammoniumjodids z. B. in Nitromethan und Hexan nicht sehr verschieden sein. Da aber das verschwindende Salz in Nitromethan ausserordentlich viel löslicher ist, als in Hexan, könnte nach der van 't Hoffschen Formulierung diese Tatsache nur so aufgefasst werden, dass das Nitromethan durch seinen grossen katalytischen Einfluss die grosse Löslichkeit kompensiert. Diese Vorstellung hat zweifellos etwas Unbefriedigendes, umsomehr, als sich die Beziehung zwischen der katalytischen Wirkung des Lösungsmittels und der Dielektrizitätskonstante sicher nicht durchführen lässt. Es sei nur daran erinnert, dass nach Menschutkin die Bildung des Tetraäthylammoniumjodids in α-Bromnaphtalin 620mal so schnell erfolgt, wie in Hexan, und fast doppelt so schnell als in Aceton, während die Dielektrizitätskonstante des Acetons etwa viermal so gross ist, als die des α-Bromnaphtalins[1]).

Wendet man dagegen die andere Formulierung an, so erscheint die von Walden gefundene Beziehung als die einfachste, welche überhaupt möglich ist: katalytische Einflüsse spielen nur eine untergeordnete Rolle, die Abweichungen von der einfachen Proportionalität zwischen Löslichkeit des entstehenden Systems und Reaktionsgeschwindigkeit sind klein. Fälle wie das α-Bromnaphtalin, in welchem das Salz schwer löslich ist, sind natürlich auch nach dieser Auffassung nur durch die Annahme katalytischer Wirkung zu deuten.

Es ist selbstverständlich, dass dieses eine Beispiel, bei dem man überdies bezüglich der Löslichkeiten der reagierenden Stoffe grösstenteils auf Schätzung nach Analogie angewiesen ist, nicht hinreichen kann, um zwischen den beiden Formulierungen eine Entscheidung zu treffen. Ich glaube aber, die Übereinstimmung ist immerhin so auffallend, dass es aussichtsreich erscheint, bei den weitern Untersuchungen die Lös-

[1]) Übrigens gilt die Beziehung zwischen Dielektrizitätskonstante und Löslichkeit, welche an sich durch die dritte Wurzel schon unempfindlich ist, sicher nicht allgemein, die geringe Löslichkeit des $(C_2H_5)_3SBr$ und des p-$BrC_6H_5N(CH_3)_2\,C_2H_5Br$, welche in C_2H_5OH, $C_2H_2Cl_4$ und $CHCl_3$ leicht löslich sind, in CH_3COCH_3 und $C_6H_5NO_2$ widerspricht ihr.

lichkeit der entstehenden Stoffe zu berücksichtigen, wenn möglich zu messen.

Der Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Dielektrizitätskonstante, welcher ja, wie erwähnt, bereits mehrfach beobachtet wurde, käme nach dieser Auffassung nur dadurch herein, dass eben die Löslichkeit von Salzen in organischen Lösungsmitteln der Dielektrizitätskonstante häufig symbat ist[1]). Es wäre darum von besonderem Interesse, umkehrbare Reaktionen zu untersuchen, bei welchen alle beteiligten Stoffe Nichtelektrolyte sind[2]).

Ausser zu der Dielektrizitätskonstante wurde die Reaktionsgeschwindigkeit auch zur innern Reibung in Beziehung gebracht[3]). Man ging dabei von der Annahme aus, dass, wenn es sich um Reaktionen handelt, bei denen das Zusammenwirken mehrerer Moleküle notwendig ist, die Geschwindigkeit, mit der dieselben sich gegeneinander bewegen, ein wesentlicher Faktor beim zeitlichen Verlauf sein wird. „Das Lösungsmittel, resp. Medium, in dem die Reaktion vor sich geht, kann in dieser Hinsicht von Einfluss sein, und dessen innere Reibung kommt dabei wohl in erster Linie zur Geltung". Wie bereits erwähnt, hat Buchböck[4]) diese Annahme an der von ihm untersuchten Hydrolyse des Carbonylsulfids geprüft. Es lässt sich nicht bestreiten, dass bei den von Buchböck als Lösungsmittel verwendeten Lösungen anorganischer Elektrolyte das Produkt $\frac{k\eta}{L}$ konstanter ist, als $\frac{k}{L}$. Man darf aber nicht übersehen, dass die ganze Variation des $\frac{k}{L}$ hier nur 100% beträgt, und dass überdies für Lösungen organischer Elektrolyte die Beziehung nicht gilt, was Buchböck auf den verschiedenen Wassergehalt der Lösungen zurückzuführen sucht. Die Berechtigung dieser Korrektur scheint mehr als zweifelhaft, da die verwendeten Lösungen ohnehin isotonisch waren. Wenn man bedenkt, dass die Buchböcksche Untersuchung das ganze Material darstellt, welches bisher zugunsten einer Beziehung zwischen innerer Reibung und Reaktionsgeschwindigkeit beigebracht worden ist, und dass dieser Fall eigentlich für diese Beziehung kein glückliches Beispiel sein kann, weil es sich um eine Reaktion

[1]) Vgl. bez. dieses Ausdrucks Luther, Zeitschr. f. Elektroch.; 12, 97 (1906).

[2]) Ein solcher Fall liegt in der von Bauer und Moser Ber. d. d. chem. Ges. 40, 918 (1907) untersuchten umkehrbaren Halogenanlagerung an Doppelbindungen vor.

[3]) Van 't Hoff Vorlesungen I, 205. Sigmond, Zeitschr. f. physik. Chemie 27, 35 (1898).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chem. 23, 122 (1897); 34, 229 (1907).

mit dem Lösungsmittel handelt, erscheint die häufig vertretene Annahme einer solchen Beziehung kaum berechtigt. Bei verschiedenen organischen Lösungsmitteln kann nach den bisherigen Erfahrungen von einer Beziehung zwischen innerer Reibung und Reaktionsgeschwindigkeit sicher nicht die Rede sein.

Gehen wir nun zu der Betrachtung der bei den Versuchen über die Zerfallsgeschwindigkeit des Triäthylsulfinbromids erhaltenen Resultate über.

In Tabelle 63 sind unter k_{70^0} die bei 70° gefundenen, bzw. auf 70° umgerechneten Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten, unter k'_{70^0} dieselben, bezogen auf Benzylalkohol = 1, unter D die Dielektrizitätskonstanten und unter A die Arrheniussche Konstante A angeführt.

Tabelle 63.

Lösungsmittel	k_{70^0}	k'_{70^0}	D	A
Methylalkohol	—	< 1	32	—
Benzylalkohol	0·00010	1	16	7450
Essigsäure	0·00010	1	9·5	6090
Äthylalkohol	—	1 ?	26·1	—
Propylalkohol	0·00018	1·8	22·5	7380
Amylalkohol	0·00045	4·5	16	7260
Chloroform	0·023	> 230	5	6540
Nitrobenzol	0·018	180	36	6240
Tetrachloräthan	0·023	230	5 ?	6680
Aceton	0·029	290	25	6460

Aus dieser Zusammenstellung geht vor allem hervor, dass die Zerfallsgeschwindigkeit des Triäthylsulfinbromids in keiner Beziehung zu den physikalischen Eigenschaften der verwendeten Lösungsmittel steht. Dagegen teilen sich die verwendeten Lösungsmittel in bezug auf die Zerfallsgeschwindigkeit deutlich in zwei Gruppen: solche mit und solche ohne Hydroxylgruppe. Innerhalb jeder dieser beiden Abteilungen ist die Variation recht klein, besonders bei den hydroxylfreien Lösungsmitteln ist dies sehr auffallend. Wenn man bedenkt, dass es sich hier um Lösungsmittel handelt, welche drei ganz verschiedenen chemischen Typen angehören, muss man die Unterschiede in der Zerfallsgeschwindigkeit im Vergleich zu jenen, welche in ähnlichen Fällen bei andern Reaktionen auftreten, als ausserordentlich klein bezeichnen. Es wurde bereits erwähnt, dass die wenigen Versuche, welche bisher mit Ammoniumsalzen angestellt wurden, auf ein ähnliches Verhalten hindeuten. Kürzlich haben Wedekind und Meyer[1]) gefunden, dass der Zerfall

[1]) Ber. d. d. Ges. **42**, 303 (1909).

eines von ihnen untersuchten Ammoniumsalzes, des Phenylmethylbenzyl-(methylphenylaminoäthyl)-Ammoniumjodids in Alkohol wesentlich langsamer erfolgt, als in einer Mischung aus gleichen Teilen Alkohol und Chloroform. Auch dieses Resultat steht mit den obigen Ergebnissen durchaus in Einklang[1]). Die Verhältnisse liegen beim Triäthylsulfinbromid und $p\text{-}BrC_6H_5N(CH_3)_2C_3H_5Br$ etwa so, wie sie nach den obigen Überlegungen zu erwarten waren. Auffallend erscheint nur der Unterschied zwischen den beiden Gruppen von Lösungsmitteln. Ob sich die Lücke zwischen den beiden Gruppen ausfüllen lässt, ob vielleicht höhere Alkohole Zwischenglieder bilden, müssen spätere Versuche zeigen. Man ist hier in der Auswahl der Lösungsmittel sehr beschränkt, weil das Salz in vielen Lösungsmitteln zu wenig löslich ist, und man nicht gut mit Anfangskonzentrationen arbeiten kann, welche wesentlich kleiner sind als $^1/_{100}$-norm. Aus diesem Grunde war es z. B. bisher nicht möglich, Ester in den Bereich der Untersuchung zu ziehen. Versuche mit Gemischen derartiger Lösungsmittel mit solchen, in welchen das Salz leicht löslich ist, können nur ungefähr Aufschluss geben, weil die Reaktionsgeschwindigkeit im allgemeinen nicht der Mischungsregel folgt, und infolgedessen ziemlich unsichere Extrapolationen notwendig wären.

Was die Erklärung des Unterschiedes zwischen den beiden Gruppen von Lösungsmitteln betrifft, drängt sich zunächst die Annahme auf, welche bereits erwähnt wurde, dass Äthylbromid, und dasselbe gilt wohl auch für Äthylsulfid, in den Alkoholen weniger löslich ist, als in den andern Lösungsmitteln. Für diese Annahme spricht vor allem die Tatsache, dass diese beiden Stoffe in Wasser fast gar nicht löslich sind, daneben aber auch die Gleichgewichtsverhältnisse, über welche später berichtet werden soll, und die Tatsache, dass alkoholische Lösungen von Äthylsulfid stärker riechen, als Lösungen in den andern Lösungsmitteln.

Die Löslichkeit des Salzes kann kaum zur Erklärung herangezogen werden; sie ist in Amylalkohol z. B. kleiner als in Chloroform und etwa ebenso gross wie in Tetrachloräthan. Allerdings geben die obigen Zahlen für jene Lösungsmittel, in welchen elektrolytische Dissociation

---

[1]) E. Wedekind bezeichnet die Tatsache, dass hier der Zerfall auch in alkoholischer Lösung vor sich geht, als „eine bisher noch nicht aufgeklärte Ausnahme“, er ist der Ansicht, dass der Zerfall von Ammoniumsalzen „nur von Lösungsmitteln mit kleiner Dielektrizitätskonstante bewirkt wird; Solvenzien mit hoher Dielektrizitätskonstante rufen ausschliesslich elektrolytische Dissociation hervor“. Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge XIV 5, 206 (1909); vgl. auch Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2659 (1908).

Aus den in vorliegender Arbeit gegebenen Resultaten geht hervor, dass diese Ansicht nicht aufrecht erhalten werden kann.

stattfindet, nur die scheinbare Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit. Die wirkliche würde aus der scheinbaren durch Division mit $1-\alpha$ erhalten (vgl. Dimroth, loc. cit.). Das qualitative Bild wird aber dadurch sicher nicht verschoben, denn die Korrekturen betrügen unter Zugrundelegung der von Carrara für das Jodid gefundenen Dissociationsgrade für Propylalkohol etwa 25 %, für Amylalkohol weniger. Für Äthylalkohol, Methylalkohol und Aceton, vielleicht auch für Nitrobenzol werden sie etwas grösser sein. Die Zahlen würden also innerhalb der ersten Gruppe von Lösungsmitteln einander noch näher gerückt, der Unterschied zwischen den beiden Gruppen aber nicht nennenswert beeinflusst.

Eine besondere Stellung nimmt das Wasser ein. Einesteils sind Äthylbromid und Äthylsulfid darin ausserordentlich wenig löslich, anderseits ist das Salz darin äusserst leicht löslich. Dementsprechend liegt das Gleichgewicht in wässerigen Lösungen, wie bereits erwähnt, selbst bei höhern Temperaturen (120°) praktisch ganz auf der Seite des Salzes. Es lässt sich mit ziemlicher Sicherheit sagen, dass in Wasser die Zersetzungsgeschwindigkeit sehr klein und die Bildungsgeschwindigkeit sehr gross ist. Letzteres lässt sich daraus schliessen, dass die Bildungsgeschwindigkeit der Sulfin- und Ammoniumsalze in alkoholischen Lösungen mit fallendem Molekulargewicht des Alkohols zunimmt, für ersteres spricht neben der entsprechenden Abhängigkeit von dem Molekulargewicht der Alkohole auch die starke Verzögerung, welche durch Zusätze von Wasser zu Aceton und Essigsäure bewirkt wird.

Es wurde gezeigt, dass die Abhängigkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit vom Wassergehalt in Acetonlösung etwa logarithmisch ist. Natürlich kann man daraus nicht die Zersetzungsgeschwindigkeit in reinem Wasser extrapolieren. Das wäre höchstens dann mit einiger Sicherheit möglich, wenn die Versuche bei viel grössern Wasserkonzentrationen angestellt würden. Um das durchzuführen, müsste man wohl zu wesentlich höhern Temperaturen übergehen.

Es liegen übrigens über Reaktionsgeschwindigkeit in Lösungsmittelgemischen nur wenige Angaben vor[1]).

Wie aus dem oben untersuchten Fall Wasser-Aceton hervorgeht, ist das Diagramm Reaktionsgeschwindigkeitskonstante-Zusammensetzung des Lösungsmittels unter Umständen nicht geeignet, ein anschauliches Bild der Verhältnisse zu geben. Kurve I erweckt den Anschein, als

---

[1]) Vgl. besonders Hemptinne und Bekaert, Zeitschr. f. physik. Chemie **28**, 236 (1899). — Herz und Mylius, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 3816 (1906); **40**, 2898 (1907).

ob die ersten Wasserzusätze einen grossen, weitere nur mehr einen sehr geringen Einfluss hätten. Das gilt aber nur für die absolute Erniedrigung. Wenn weiterhin die Reaktionsgeschwindigkeit noch um viele Zehnerpotenzen erniedrigt wird, kann man das der Kurve nicht ansehen. Die logarithmischen Kurven II und III sind in einem solchen Fall viel übersichtlicher.

Man ist häufig geneigt, aus Abweichungen der Eigenschaften von Gemischen von der Mischungsregel auf Reaktionen, bzw. Gleichgewichte zwischen den Komponenten der Mischung zu schliessen. Es scheint mir aber, dass die Reaktionsgeschwindigkeit in Lösungsmittelgemischen im allgemeinen hierzu nicht geeignet ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit stellt in solchen Fällen ein ganz besonders komplexes Phänomen dar, besonders wenn ausser den Eigenschaften des Mediums auch noch die Konzentration eines reagierenden Stoffes, bzw. Katalysators sich ändert. Es können dann Maxima oder Minima auftreten, ohne dass man berechtigt wäre, anzunehmen, dass „ausgezeichnete Mischungen" vorliegen. Die sehr eingehenden Untersuchungen Tubandts[1]) haben gezeigt, dass bei der Menthoninvertierung sehr komplizierte Kurven auftreten. Es handelt sich dort um einen zusammengesetzten Einfluss, einerseits wird die Konzentration des Katalysators stark verändert, anderseits hängt wohl auch die eigentliche Geschwindigkeit stark vom Lösungsmittel ab.

Auch bei der Menthoninvertierung wird die Geschwindigkeit durch Wasser stark herabgesetzt. Dieser Fall bildet mit einigen andern[2]) eine Gruppe von Reaktionen, bei denen die Wirkung des Wassers darauf beruht, dass die Konzentration des Katalysators stark herabgesetzt wird.

In dem Fall der Zersetzung des Triäthylsulfinbromides in Aceton-Wassergemischen wird man wohl an keine derartige Erklärung denken. Es ist wohl nicht daran zu zweifeln, und es soll eventuell durch weitere Versuche gezeigt werden, dass man ähnliche Erscheinungen erhielte, wenn man ein anderes Paar von Lösungsmitteln, welche sich in bezug auf die Zerfallsgeschwindigkeit sehr stark unterscheiden, kombinierte. Das Salz ist in Aceton sehr unbeständig, in Wasser äusserst beständig. Durch Wasserzusatz werden die Löslichkeiten ausserordentlich stark verschoben: die Löslichkeit des Salzes wird durch Zusatz von 1% Wasser bereits stark erhöht, und sicher werden die Löslichkeiten des Äthylbromids und Äthylsulfids entsprechend herabgesetzt.

[1]) Lieb. Ann. **354**, 259 (1907).

[2]) Vgl. z. B. Goldschmidt und Sunde, Z. f. Elektroch. **15**, 4 (1909). — Fraenkel, Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 202 (1907).

Das muss sich natürlich im Gleichgewicht und deshalb in den Geschwindigkeiten äussern. Es sei daran erinnert, dass nach Menschutkin die Bildungsgeschwindigkeit des Tetraäthylammoniumjodids in Aceton durch Wasserzusatz erhöht wird.

Man wird meiner Meinung nach in derartigen Fällen oft durch Berücksichtigung der Beständigkeitsverhältnisse zu einfachern Erklärungen gelangen, als durch die blosse Anwendung des Begriffes der Katalyse, bzw. durch Annahme von Zwischenstoffen. So lässt sich z. B. die starke Verzögerung, welche Wasserzusätze bei der Zersetzung der Oxalsäure in konzentrierter Schwefelsäure nach Bredig und Lichty[1]) bewirken, auf diese Weise deuten. Die Löslichkeit der Oxalsäure wird wahrscheinlich durch den Wasserzusatz nicht sehr stark beeinflusst, dagegen nehmen die Partialdrucke der entstehenden Stoffe: CO, CO_2 und H_2O stark zu. Denn die Löslichkeiten der beiden ersten werden durch Wasserzusatz erniedrigt[2]), und der Partialdruck des Wassers über Schwefelsäure steigt bekanntlich ausserordentlich viel rascher, als es dem Henryschen Satz entspricht. Oxalsäure wird also durch den Wasserzusatz beständiger. Man wird ja doch auch die Tatsache, dass Oxalsäure in reinem Wasser beständig, in konzentrierter Schwefelsäure äusserst unbeständig ist, nicht als reines Geschwindigkeitsphänomen auffassen können. Leider liegen über die Partialdrucke des Wassers über Schwefelsäure nicht genügend Messungen vor, um diese Auffassung an allen Versuchen von Bredig und Lichty prüfen zu können. Aber soweit die vorliegenden Messungen reichen[3]), scheint die Zerfallsgeschwindigkeit tatsächlich dem Produkt der Partialdrucke der entstehenden Stoffe ungefähr proportional zu sein. Es sei darauf hingewiesen, dass Wasserzusatz auch beim Oxalsäurezerfall die Temperaturabhängigkeit erhöht, wie beim Sulfinsalzzerfall.

Was die Frage betrifft, in welcher Weise sich die Gleichgewichtsverschiebung durch das Lösungsmittel auf die beiden Reaktionsgeschwindigkeiten erfahrungsgemäss verteilt, lässt sich darüber noch sehr wenig sagen. Der einzige, bisher genauer untersuchte Fall[4]) ist

[1]) Z. f. Elektroch. **12**, 459 (1906). — Vgl. auch Lichty, Journ. Phys. Chem. **11**, 225 (1907).

[2]) Christoff, Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 622 (1906). Dieser Einfluss nimmt mit steigender Temperatur wohl etwas ab. Geffcken, Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 257 (1904).

[3]) Briggs, Journ. Soc. Chem. Ind. **22**, 1275 (1903). — Landolt-Börnstein S. 167.

[4]) Das Gleichgewicht der beiden Menthone ist vom Lösungsmittel praktisch unabhängig. (Tubandt, loc. cit.).

das Gleichgewicht zwischen tautomeren Triazolderivaten[1]). Dort hat sich ergeben, dass praktisch nur die Ketisierungsgeschwindigkeit beeinflusst wird, während die Enolisierungsgeschwindigkeit fast unabhängig vom Lösungsmittel ist. Allerdings konnte letztere nur aus ersterer und dem Gleichgewicht berechnet werden, aber im wesentlichen ist dieses Verhalten wohl sicher. Wie schon erwähnt, liegen die Verhältnisse bei den Gleichgewichten der Ammonium- und Sulfinsalze, soweit man aus dem bisherigen Material Schlüsse ziehen kann, ähnlich. Ob es sich hier um ein zufälliges Zusammentreffen handelt, welches auf geringer Variation der entsprechenden Löslichkeiten beruht, oder ob hier ein gesetzmässiger Zusammenhang besteht, lässt sich noch nicht sagen. Aus den früher erwähnten Anschauungen van't Hoffs über den Einfluss des Lösungsmittels auf polymolekulare Reaktionen würde sich die Konsequenz ergeben, dass das Lösungsmittel auf monomolekulare Reaktionen einen geringern Einfluss haben wird. Es sei noch erwähnt, dass der Zerfall des Dianthracens[2]) in Anisol und Phenetol praktisch gleichschnell verläuft, während die Ammoniumsalzbildung in ersterm Lösungsmittel etwa doppelt so schnell erfolgt, als in letzterm.

Reaktionsgeschwindigkeit und Temperatur.

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur bietet kaum weniger ungelöste Fragen, als ihre Beziehung zum Lösungsmittel.

Bekanntlich hat van't Hoff gezeigt, dass den Forderungen der Thermodynamik die Form:

$$\frac{d \log K}{dT} = \frac{A}{T^2} + B$$

entspricht, falls die Reaktionswärme als konstant betrachtet wird. Durch Integration erhält man also schon hier eine Formel mit drei Konstanten. Mit dieser hat meines Wissens nur Reicher[3]) gearbeitet. Für die Reaktionen im Gasraume wurden noch kompliziertere Formeln benutzt, weil es sich dort meist um sehr grosse Temperaturintervalle handelt, und man dort die Reaktionswärme nicht als konstant betrachten darf[4]).

Für Reaktionen in Lösungen wurden mit wenigen Ausnahmen nur

---

[1]) Dimroth, Lieb. Ann. **335**, 1 (1904); vgl. auch Michael u. Hibbert, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1080 (1908).

[2]) Luther und Weigert, Zeitschr. f. physik. Chemie **51**, 297 (1905).

[3]) Lieb. Ann. **232**, 111 (1886).

[4]) Vgl. besonders Bodenstein, Gasreaktionen in der chemischen Kinetik. Leipzig 1899.

die beiden Formeln verwendet, welche sich ergeben, wenn in der obigen Gleichung A (Berthelot) oder B (Arrhenius) gleich 0 gesetzt wird.

Die Arrheniussche Formel hat sich bei einer grössern Anzahl von Reaktionen bewährt:

$KClO_3 + FeSO_4$ [1]), $NaOH + CH_3COOC_2H_5$ [2]), Zerfall der Camphocarbonsäure [3]), Benzoinsynthese [4]), tautomere Umwandlungen [5]), Zerfall der Diazosalze [6]), Esterverseifung durch Salzsäure [7]), Zuckerinversion [8]), Maltosehydrolyse [9]), Reaktion zwischen Chloressigsäure und Wasser [10]), Hydrolyse des Carbonylsulfides [11]), Umwandlung von Diazoamidoverbindungen in Amidoazoverbindungen [12]) usw.

Über die Gültigkeit der Berthelotschen Formel liegt sehr wenig Material vor. Sie stimmt sehr gut für die Ätherbildung aus Halogenalkylen und Alkalialkoholaten [13]), doch ist das untersuchte Temperaturintervall hier nur klein. Ferner scheint die Formel für die Reaktion zwischen Brombernsteinsäure und Wasser zu gelten [14]). Die Versuche sind aber nicht sehr genau, es wurden bei jeder Temperatur nur zwei Messungen gemacht, und die Werte der Konstante B schwanken sehr stark, aber unregelmässig, wie folgende Tabelle zeigt:

Temperatur	k	B
101	0·0138	
		0·0417
89·4	0·00454	
		0·0389
80	0·002	
		0·0439
70·1	0·000734	
		0·0417
60·2	0·000284	
		0·0412
50	0·000108	
		0·0461
40	0·0000375	
		0·0380
15	0·0000042	

[1]) Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chemie 4, 226 (1889); Noyes u. Wason, Zeitschr. f. physik. Chemie 22, 210 (1897).

[2]) Arrhenius, loc. cit. Übrigens lassen sich auch die Versuche von Reicher und diejenigen von Quartaroli (Gazz. chim. ital. 34, 505 (1904)) gut durch diese Formel wiedergeben. [3]) Bredig und Balcom, loc. cit.

[4]) Stern, Zeitschr. f. physik. Chemie 50, 513 (1905).

[5]) Dimroth, loc. cit.

[6]) Nicoll und Caine, Journ. Chem. Soc. 83, 470 (1903).

[7]) Price, Oefv. Kongl. Vet. Ak. Förh. 56, 921 (1899).

[8]) Arrhenius, loc. cit. (auch die Zahlen von Deussen, Zeitschr. f. anorg. Chemie 44, 300 (1903) folgen genau der Formel.

[9]) Sigmond, Zeitschr. f. physik. Chemie 27, 385 (1898).

[10]) van 't Hoff, Studien. [11]) Buchböck, loc. cit..

[12]) Goldschmidt und Reinders, Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1369 (1896).

[13]) Hecht, Conrad und Brückner, Zeitschr. f. physik. Chemie 4, 273 (1889).

[14]) van 't Hoff, Studien z. chem. Dynamik.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Umwandlung von chloressigsaurem Natrium in glykolsaures Natrium[1]).

Man kann also auf Grund des vorliegenden Materials nicht mit Sicherheit sagen, ob irgendeine Reaktion der Formel von Berthelot folgt[2]). Es steht nur fest, dass es Reaktionen gibt, deren Temperaturabhängigkeit durch die Arrheniussche Formel gut wiedergegeben wird, und solche, wo das sicher nicht der Fall ist. Erstere lassen sich keinesfalls durch die Formel von Berthelot darstellen, denn man erhielte hierbei systematisch abnehmende Werte von B.

Mit dieser Sachlage steht die Art, wie im allgemeinen die Temperaturabhängigkeit der untersuchten Reaktionen angegeben wird, in entschiedenem Widerspruch. Es wird nämlich meist die Reaktionsgeschwindigkeit bei zwei um 10° verschiedenen Temperaturen gemessen, und der Quotient dieser beiden Konstanten als „Temperaturkoeffizient" angegeben. Diese Angabe hat aber offenbar nur dann einen definierten Sinn, wenn die Berthelotsche Formel gilt. Der Temperaturkoeffizient ist dann 10^{10B}. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeit einer Reaktion von der Temperatur lässt sich aber nicht durch Messungen bei zwei Temperaturen feststellen, weil man eben durch zwei Punkte jede Art von Kurve legen kann. Anderseits wird aber auch häufig die Konstante A der Arrheniusschen Formel angegeben, obwohl die Reaktion nur bei zwei Temperaturen gemessen wurde. Liegen nicht Messungen bei mindestens drei Temperaturen vor, so lässt sich über die Geschwindigkeit der Reaktion bei andern Temperaturen nichts sagen.

In bezug auf die Grösse der Temperaturabhängigkeit wurde bisher nur eine Gesetzmässigkeit aufgestellt. van 't Hoff hat darauf hingewiesen[3]), dass der Temperaturkoeffizient der meisten Reaktionen nur zwischen zwei und drei schwankt: „bedeutend mehr als Verdreifachung zeigt nur die Enzymwirkung". Diese Regel (sogenannte R. G. T.-Regel) wird auch jetzt noch vielfach vertreten. van 't Hoff hat eine Zusam-

---

[1]) van 't Hoff, Studien.

[2]) Trautz und Volkmann, Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 60 (1908), greifen aus den Versuchen van 't Hoffs die Werte $\frac{K_{50}}{K_{40}} = 2{\cdot}9$ und $\frac{K_{60}}{K_{50}} = 2{\cdot}6$ (also $B = 0{\cdot}0461$ und $B = 0{\cdot}0412$) heraus und sagen: „Dieses Abnehmen der Koeffizienten würden wohl auch die andern Zahlen zeigen, es ist aber verdeckt infolge der willkürlich gewählten Temperaturen". Die Verf. gehen nämlich von der irrtümlichen Voraussetzung aus, dass nur Messungen von 10 zu 10 Grad klaren Aufschluss über die Temperaturabhängigkeit geben.

[3]) Vorlesungen I, 224.

menstellung der damals in bezug auf Temperaturabhängigkeit bekannten Reaktionen gegeben, aus welcher diese Regel tatsächlich hervorzugehen scheint. Es ist jedoch zu bemerken, dass van 't Hoff stets die mittlern Temperaturkoeffizienten zwischen den beiden äussersten Temperaturen genommen hat, wodurch die Unterschiede stark ausgeglichen werden. Nach dem oben Gesagten lässt sich eine solche Regel wohl nur auf Reaktionen anwenden, welche der Formel von Berthelot gehorchen. Folgt die Temperaturabhängigkeit einer Reaktion der Formel von Arrhenius, und ist ihr Temperaturkoeffizient z. B. zwischen 100 und 110° gleich 2·6, dann ist er zwischen 0 und 10° gleich 5·85!

Bodenstein[1]) hat gezeigt, dass sich für Reaktionen, welche dieselbe Temperaturfunktion haben, die R. G. T.-Regel daraus ergibt, dass sich der Vergleich auf jene Temperaturen bezieht, bei welchen die betreffenden Reaktionen „messbar" sind, d. h. also, auf Temperaturen, welche ungefähr gleicher Geschwindigkeit entsprechen. Tatsächlich jedoch gilt die Regel auch dann nicht, wenn man sie auf das Gebiet der messbaren Geschwindigkeit bezieht, ganz abgesehen davon, dass sich dieses Gebiet bei Reaktionen höherer Ordnung durch Variation der Konzentration ausserordentlich stark erweitern lässt. Man muss überdies bedenken, dass das willkürlich gewählte verhältnismässig kleine Intervall von 10° über die Grösse der Unterschiede täuscht. Folgt z. B. eine Reaktion der Formel von Berthelot, und ist ihr Temperaturkoeffizient 1·7, dann erhöht sich die Geschwindigkeit zwischen 0 und 50° auf das Vierzehnfache. Folgt sie der Formel von Arrhenius, und ist $A = 6800$, dann auf das 7180 fache[2])! Beide Fälle kommen im Gebiete der messbaren Geschwindigkeiten vor. Aber selbst für das Intervall 0—10° schwankt die Änderung zwischen 1·4[3]) und 6·9[4]).

Die R. G. T.-Regel kann also höchstens in der Form bestehen bleiben, dass sich die Temperaturkoeffizienten in dem Gebiete der messbaren Geschwindigkeiten zwischen zwei und drei häufen[5]).

Die Frage, wann die Arrheniussche und wann die Berthelotsche Formel voraussichtlich gelten wird, ist nie diskutiert worden. Berücksichtigt man, dass von zwei Gegenreaktionen, welche zu einem

---

[1]) Gasreaktionen in der chemischen Kinetik, Leipzig 1899.

[2]) Angesichts dieser Zahlen kann man wohl nicht von „gleicher Grössenordnung" des Temperatureinflusses auf alle Reaktionen sprechen. (Noyes und Wason, Zeitschr. f. physik. Chemie **22**, 210 (1897)).

[3]) Dushman, Journ. Phys. Chem. **8**, 453 (1904); de Lury, Journ. Phys. Chem. **7**, 229 (1903).

[4]) Hantzsch und Smythe, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 505 (1900).

[5]) Vgl. auch Trautz und Volkmann, Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 60 (1908).

Gleichgewicht führen, die endotherme das grössere A haben muss, weil die Differenz der beiden A-Werte der Wärmetönung der Reaktion proportional ist, so kommt man zu dem Schluss, dass endotherme Reaktionen eher der Arrheniusschen Formel folgen werden, als exotherme, da ein etwa vorhandenes kleines B in der oben zitierten van 't Hoffschen Gleichung neben einem grossen $\frac{A}{T^2}$ eher zu vernachlässigen sein wird, als neben dem kleinern der exothermen Reaktion. Die Frage nach dem Einfluss der Temperatur auf umkehrbare Reaktionen ist aber noch wenig untersucht. van 't Hoff[1]) weist darauf hin, dass man B als den Ausdruck des rein kinetischen Temperatureinflusses ansehen könne, während das Glied $\frac{A}{T^2}$ mit der Gleichgewichtsverschiebung zusammenhängt.

Es könnte dies so geschehen, dass für die exotherme Reaktion $A = 0$ ist. Diese würde also der Formel von Berthelot folgen. Es lässt sich aber leicht zeigen, dass dann entweder die exotherme Reaktion eine abnorm kleine Temperaturabhängigkeit haben muss, oder die endotherme Gegenreaktion weder der Arrheniusschen, noch der Berthelotschen Formel innerhalb der Versuchsfehler folgen kann, sondern nur der vollständigen Formel von van 't Hoff. Man erhält nämlich aus der van 't Hoffschen Formel $\log \frac{K_{T+10}}{K_T} = \frac{10A}{T(T+10)} + 10B$; wäre nun für die exotherme Reaktion $A = 0$, also $\log \frac{K_{T+10}}{K_T} = 10B$.

Nehmen wir $T(T+10) = 10^5$, d. h. also t zwischen 40 und 50°, dann erhält man für die endotherme Reaktion $\log \frac{K_{T+10}}{K_T} = \frac{A}{10^4} + 10B$. Damit das mit der Arrheniusschen Formel innerhalb der Versuchsfehler zusammenfällt, muss $10^5 B$ neben A zu vernachlässigen sein. Die grössten bekannten Werte von A liegen aber unter 8000, B müsste also neben 0·08 zu vernachlässigen sein. Für $\frac{K_{T+10}}{K_T} = 2$ ergibt sich aber bereits $B = 0{\cdot}03$.

Die grosse Zahl von Reaktionen, welche der Arrheniusschen Formel folgen, deren Gegenreaktionen also nicht der Berthelotschen Formel folgen können, macht es also unwahrscheinlich, dass letztere häufig gilt, und weist darauf hin, dass B meist sehr klein ist.

Gegen die Verteilung der beiden Temperatureinflüsse, des gleichgewichtsverschiebenden und des kinetischen, auf die beiden Konstanten

[1]) Vorlesungen I, 230.

der van 't Hoffschen Formel lassen sich indessen schwerwiegende Bedenken geltend machen. Es müsste nach dieser Anschauung ein wesentlicher Unterschied in der Temperaturabhängigkeit zwichen solchen Reaktionen, welche mit beträchtlicher Wärmetönung verlaufen[1]), und solchen bestehen, bei welchen dies nicht der Fall ist. Die Erfahrung zeigt jedoch das Gegenteil. Dimroth[2]) hat gezeigt, dass das Gleichgewicht der von ihm untersuchten tautomeren Verbindungen praktisch unabhängig von der Temperatur ist, und doch folgen diese Reaktionen der Arrheniusschen Formel, und die Konstante A ist sehr gross. Die Konstante B, welche nach der oben erwähnten Anschauung den kinetischen Einfluss der Temperatur wiedergeben soll, ist also hier zu vernachlässigen, die Temperaturabhängigkeit selbst aber sehr gross, und da das Gleichgewicht von der Temperatur nicht beeinflusst wird, kann diese Temperaturabhängigkeit nur kinetischer Natur sein.

Wie bereits erwähnt, wurde, abgesehen von der R. G. T.-Regel, bisher keinerlei Gesetzmässigkeit in bezug auf die Grösse der Temperaturabhängigkeit homogener Reaktionen festgestellt. Es scheint aber doch eine solche zu bestehen, worauf ich schon an anderer Stelle[3]) kurz hingewiesen habe. Es scheint nämlich, dass mit wenigen Ausnahmen die monomolekularen Reaktionen sich durch besonders starke Temperaturabhängigkeit auszeichnen.

Es ist allerdings schwer, auf Grund des vorliegenden Materials sichere Schlüsse zu ziehen, weil, wie erwähnt, für die meisten Reaktionen nicht die Temperaturfunktion festgestellt, sondern die Reaktionsgeschwindigkeit nur bei zwei Temperaturen gemessen wurde. Man kann infolgedessen bei jenen Reaktionen, welche nur bei höherer Temperatur untersucht worden sind, nicht sicher sagen, ob ihre relativ kleine Temperaturabhängigkeit nur darauf beruht, dass die Versuchstemperatur verhältnismässig hoch war, oder ob in diesen Fällen eine absolut kleine Temperaturabhängigkeit vorliegt. Hierüber können erst spätere Untersuchungen entscheiden. Ich habe in der folgenden Zusammenstellung die Werte von A auch dort gegeben, wo die Temperaturfunktion unbekannt ist, um zu zeigen, dass, wenn man überall die Arrheniussche Formel als gültig annimmt, die A-Werte fast ausnahmslos einer Grössen-

---

[1]) van 't Hoff, Vorlesungen I, S. 228: „.... und dass demnach das Temperaturgesetz sich voraussichtlich bei Reaktionen, die nicht von Wärmetönung begleitet sind, am einfachsten herausstellen wird, die gegenseitige Verwandlung optischer Isomeren, ... wäre in dieser Beziehung ein Idealfall."

[2]) Loc. cit.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 41, 2417 (1908).

Tabelle 64.

Monomolekulare Reaktionen.

Reaktion	gemessen	Temp.	*A*
Tautomere Umwandlungen[1]	6·56	30—40	bis 7760
Ammoniumsalzzerfall[2]	5·3	25—35	6600
Sulfinsalzzerfall[3]	5·8	18—30	6000—7400
Camphocarbonsäurezerfall[4]	3·17	88—98	6280
Trichloressigsäurezerfall[5]	4·47	25—45	6160
Diazoamido-Amidoazoverbindung[6]	4·1	25—35	5300
Oxalsäurezerfall[7]	4·2	25—45	6300
Isonitrosoacetophenonnatriumzerfall[8]	3·5	53·6—70	5100
Bromdiazoniumchloridumlag.[9]	6·9	0—10	6490
Dianthracenzerfall[10]	2·8	160—170	sehr hoch
Ammoniumrhodanidthioharnstoff[11]	2·7	150—160	8000?
Amylacetatzerfall[12]	2·2	156—184	6670
Methylharnstoffzersetzung[13]	3·88	60—99	7290
Harnstoffammoniumcyanat[14]	3·6	90·1—99·2	7370
Diazosalzzerfall[15]	4·8	30—40	5200—6500

ordnung sind — mehr als doppelt so gross als bei polymolekularen Reaktionen —. Wo die Gültigkeit der Arrheniusschen Formel bereits nachgewiesen ist, ist dies durch fetten Druck hervorgehoben, ebenso dort, wo der tatsächlich gemessene Temperaturkoeffizient 3·5 übersteigt. In der dritten Spalte ist das Temperaturgebiet angegeben, auf welches sich der für 10° berechnete Temperaturkoeffizient bezieht.

Trotz der eben erwähnten Unsicherheit in bezug auf einige Reaktionen, geht schon aus dem vorliegenden Material mit Sicherheit hervor, dass die grössten Temperaturabhängigkeiten sich bei monomolekularen Reaktionen finden. Die wirklich für 10° beobachteten

[1]) Dimroth, loc. cit.; Brahn, loc. cit.

[2]) S. o. Vgl. auch die frühern Zitate.

[3]) S. o.

[4]) Bredig und Balcom, loc. cit.

[5]) Goldschmidt und Bräuer, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 109 (1906).

[6]) Goldschmidt und Reinders, Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 1369 (1896).

[7]) Bredig und Lichty, loc. cit.

[8]) Sluiter, Rec. trav. chim. Pay-Bas **24**, 355 (1905).

[9]) Hantzsch und Smythe, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 505 (1900).

[10]) Luther und Weigert, loc. cit.

[11]) I. Waddell, Journ. phys. chem. **2**, 523 (1898).

[12]) Konowalow, Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 64 (1887).

[13]) Fawsitt, Journ. chem. Soc. **85**, 1581 (1904).

[14]) Fawsitt, Zeitschr. f. physik. Chemie **41**, 625 (1902).

[15]) Nicoll und Caine, Journ. chem. Soc. **83**, 470 (1903). Vgl. auch Euler, Lieb. Ann. **325**, 301 (1903).

Erhöhungen reichen bis 6·9, zwischen 10° und 0°, während die höchsten bisher beobachteten Erhöhungen[1]) bei polymolekularen Reaktionen 3·5, betragen[2]). Bei 12 der angeführten monomolekularen Reaktionen übersteigen die tatsächlich beobachteten Temperaturkoeffizienten 3, bei 10 davon übersteigen sie 3·5. Eine ausgesprochene Ausnahme bilden die intramolekulare Umlagerung der Aldoxime und deren Übergang in Nitrile[3]), wo aber die Temperaturkoeffizienten stark schwanken.

Suchen wir nach einer Erklärung für diese auffallende Gesetzmässigkeit, so ist zunächst daran zu erinnern, dass für einen Typus monomolekularer Reaktionen die grosse Temperaturabhängigkeit zu erwarten ist. Es sind dies die endothermen Zerfallsreaktionen, zu denen der Ammoniumsalzzerfall, der Sulfinsalzzerfall und wohl einige andere der oben zitierten Reaktionen gehören.

van 't Hoff hat darauf hingewiesen[4]), dass bei Reaktionen, mit grosser negativer Wärmetönung ausserordentlich grosse Temperaturabhängigkeit zu erwarten ist, z. B. würde nach seiner Berechnung der Zerfall des Chlorwasserstoffs einen 17 mal so grossen Temperaturkoeffizienten haben, als die Bildung. Um so auffallender war es, dass die bis dahin untersuchten Temperaturkoeffizienten so geringe Unterschiede zeigten. Bodenstein[5]) wies darauf hin, dass eben solche endotherme Reaktionen meist erst bei höherer Temperatur messbar werden, wo dieser grosse Unterschied verschwindet. Das ist zweifellos im grossen und ganzen richtig, aber einmal gilt die sogenannte Berthelotsche Regel schon bei „gewöhnlicher Temperatur" häufig nicht mehr, und dann können durch das Lösungsmittel Gleichgewichtsverschiebungen zugunsten der endothermen Reaktion stattfinden, wie z. B. bei dem Zerfall der Sulfin- und Ammoniumsalze. Bisher war meines Wissens nur ein Fall bekannt, wo das Gleichgewicht in Lösung durch die Temperatur beträchtlich beeinflusst wird, und wo beide Reaktionsgeschwindigkeiten in bezug auf ihre Temperaturabhängigkeit untersucht wurden[6]). Aus den oben angeführten Messungen an dem $p\text{-}BrC_6H_5N(CH_3)_2C_3H_5Br$ geht hervor, dass die grosse Temperaturabhängigkeit des Ammoniumsalzzerfalles tatsächlich auf der Gleichgewichtsverschiebung durch die Temperatur be-

---

[1]) Abgesehen von der grossen Temperaturabhängigkeit, die Plotnikow, Zeitschr. f. physik. Chemie **53**, 608 (1905) bei sehr tiefen Temperaturen beobachtete.

[2]) Roebuck, Journ. phys. Chem. **6**, 381 (1902).

[3]) Ley, Zeitschr. f. physik. Chem. **18**, 376 (1895).

[4]) Vorlesungen I 231.

[5]) Gasreaktionen in der chemischen Kinetik.

[6]) Roebuck, Loc. cit. und Journ. phys. Chem. **9**, 727 (1905).

ruht, denn der Temperaturkoeffizient der Bildungsgeschwindigkeit ist „normal", bzw. sogar klein[1]).

Diese Erklärung für die Temperaturabhängigkeit monomolekularer Reaktionen lässt sich aber in vielen Fällen nicht anwenden. Die tautomeren Umwandlungen z. B. entziehen sich ihr. Es muss also die grosse Temperaturabhängigkeit in der kinetischen Natur der monomolekularen Reaktionen tiefer begründet sein. Es erscheint vorläufig verfrüht, die sich hier aufdrängenden Vermutungen zu diskutieren.

Eine besondere Stellung nehmen die scheinbar monomolekularen Reaktionen, die Reaktionen mit dem Lösungsmittel ein. Wie die folgende Zusammenstellung ergibt, sind auch hier die Temperaturkoeffizienten im Durchschnitt gross. Sie übersteigen aber nirgends 5 und gehen bis 2·7 herunter.

Von einer Möglichkeit der Erklärung dieser Erscheinung soll weiter unten die Rede sein.

Scheinbar monomolekulare Reaktionen.

Reaktion	gemessen	Temperatur	A
Zuckerinversion[2])	5·9	1°—10°	5400—5560
Maltose-Hydrolyse[3])	4·4	60°—74°	7440
Carbonylsulfid-Hydrolyse[4])	4	15°—25°	5100
Metaphosphorsäure-Hydrolyse[5])	4	0°—13·5°	
Chloressigsäure-Glykolsäure[6])	2·7	80°—90°	5770
Äthylacetat + HCl[7]) A —	2·86	0°—28°	3770
Diazoessigesterzerfall[8])	2·7	15°—35°	3700
Naphtalin + H_2SO_4[9])	2·4	250°—300°	sehr hoch
Äthylalkohol + Br[10])	3·05	10°—20°	4000
Acetaldehyd + Br[11])	2·6	0°—10°	2550

---

[1]) Dass auch die Temperaturabhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit des $(C_2H_5)_3SBr$ nicht besonders gross ist, wird in der Fortsetzung dieser Arbeit gezeigt werden, für das Jodid geht dies bereits aus den Versuchen Carraras hervor, welche allerdings nur mit Vorsicht zu benutzen sind (vgl. oben S. 2).

[2]) Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chem. 4, 226 (1890); Deussen, Zeitschr. f. anorg. Chem. 44, 300 (1905).

[3]) Sigmond, Loc. cit.

[4]) Buchböck, Loc. cit

[5]) Sabatier, Compt. rend. 106, 63 (1888).

[6]) Schwab-van't Hoff, Studien.

[7]) Oefv. Kongl. Vet. Ak. Förh. 56, 921 (1899).

[8]) Fraenkel, Zeitschr. f. physik. Chem. 60, 202 (1907).

[9]) Bredig und Brown, Zeitschr. f. physik. Chem. 46, 502 (1903).

[10]) Bugarszky, Zeitschr. f. physik. Chem. 42, 545 (1903).

[11]) Bugarszky, Zeitschr. f. physik. Chem. 48, 63 (1904).

Über die Variationen der Temperaturabhängigkeit mit dem Lösungsmittel liegen noch sehr wenige Beobachtungen vor. Nach Hemptinne und Bekaert[1]) scheint der Temperaturkoeffizient der Ammoniumsalzbildung vom Lösungsmittel nicht nennenswert abzuhängen. Dagegen fanden sowohl Dimroth als Brahn für die Ketisierungsgeschwindigkeit der von ihnen untersuchten Verbindungen sehr verschiedene A-Werte je nach dem Lösungsmittel. So ergibt sich aus den Messungen von Brahn:

Chloroform	A = 7760
Methylalkohol	5825
Äthylalkohol	6736
Aceton	6386.

Auch bei dem Sulfinsalzzerfall ist, wie aus Tabelle 63 hervorgeht, die Konstante A vom Lösungsmittel abhängig, sogar in noch höherem Grade als bei den tautomeren Umwandlungen[2]). Jedoch ist die Reihenfolge der Lösungsmittel hier eine ganz andere. Einen ganz klaren Einblick in diese Verhältnisse werden erst die entsprechenden Temperaturabhängigkeiten der Bildungsgeschwindigkeiten gewähren. Es sei aber schon jetzt hervorgehoben, dass (vgl. S. 150) bei dem $p\text{-}BrC_6H_4N(CH_3)_2C_3H_5Br$ die Temperaturabhängigkeit, sowohl der Bildungsgeschwindigkeit, als der Zerfallsgeschwindigkeit in Chloroform grösser ist, als in Tetrachloräthan. Es wurde bereits darauf hingewiesen, dass die Temperaturabhängigkeit, sowohl des Sulfinsalzzerfalles als auch des Oxalsäurezerfalles durch Wasserzusatz stark erhöht wird.

Was die Erklärung der Temperaturabhängigkeit der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit überhaupt betrifft, hat bereits Arrhenius darauf hingewiesen[3]), dass die Zunahme der Geschwindigkeit mit der Temperatur sich jedenfalls nicht durch die Erhöhung der Zahl der Zusammenstösse der Moleküle erklären lasse, weil diese Erhöhung viel kleiner ist, als die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit. Arrhenius selbst hat dann seine bekannte Deutung gegeben. Ausgehend von der Ähnlichkeit in der Temperaturabhängigkeit zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und dem Druck gesättigter Dämpfe, hat man auch versucht, erstere auf letztere zurückzuführen. Diese Erklärung jedoch, welcher die Annahme zugrunde liegt, dass die „wirksame Menge" mit

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 28, 236 (1898).

[2]) Die Verschiedenheit der Konstanten A ermöglicht es, dass die Reihenfolge der Lösungsmittel sich mit der Temperatur ändert. Das ist hier z. B. bei Nitrobenzol und Tetrachloräthan der Fall, oberhalb 60° verläuft der Zerfall in letzterem, unterhalb 60° in ersterem schneller.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie 4, 226 (1890).

der Temperatur proportional dem Dampfdruck des reagierenden Stoffes steigt, muss schon deshalb als unzulänglich bezeichnet werden[1]), weil sie bei Gasreaktionen völlig versagt. Aber auch für in verdünnter Lösung befindliche Stoffe wird diese Deutung im allgemeinen nicht anwendbar sein, weil deren Partialdruck im allgemeinen nicht der Dampfdruckformel folgt, sondern sich entsprechend der Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur ändert. Nur in jenen Fällen, wo eine genau lineare Dampfdruckformel für die Mischungen zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff vorliegt, könnte man derartige Betrachtungen auch auf verdünnte Lösungen anwenden. Dagegen bietet diese Auffassung vielleicht eine Erklärung für die hohe Temperaturabhängigkeit der scheinbar monomolekularen Reaktionen. Bei diesen ist man wohl berechtigt, die „wirksame Menge" des Lösungsmittels dem Dampfdruck proportional zu setzen. Aber auch hier begegnet die Einführung des Partialdruckes in die Kinetik Schwierigkeiten. Aus den Untersuchungen über Gasreaktionen geht hervor, dass die Geschwindigkeit selbst von der Temperatur beträchtlich abhängig ist. Eliminiert man aber auch nur aus den Reaktionen mit dem Lösungsmittel die Dampfdruckänderung, dann bleibt in manchen Fällen für die Zunahme der Geschwindigkeit selbst mit der Temperatur kaum etwas übrig, ja nach Versuchen, welche noch nicht abgeschlossen sind, scheint es, als ob in manchen Fällen die Temperaturabhängigkeit solcher Reaktionen kleiner sei, als die Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes des an der Reaktion beteiligten Lösungsmittels.

Kürzlich haben Trautz und Volkmann[2]) die Verseifungsgeschwindigkeit einer Anzahl Ester in bezug auf ihre Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration untersucht. Die Verfasser kommen zu dem Resultat, dass die Temperaturkoeffizienten aller untersuchten Ester zwischen 10 und 20° ein Maximum aufweisen, um dann rascher zu fallen, als der Arrheniusschen Formel entspricht, und dass das Massenwirkungsgesetz bei der Esterverseifung bereits bei $^1/_{50}$-norm. Lösungen nicht mehr gilt. Es ist angesichts der zahlreichen und anscheinend sehr sorgfältigen Messungen Volkmanns[3]) schwer, an der Realität der Erscheinungen zu zweifeln. Anderseits aber stehen diese Ergebnisse in entschiedenem Widerspruch zu denen von Reicher[4]) und Quar-

---

[1]) Vgl. Ostwald, Grundriss d. allgem. Chemie. 4. Aufl. S. 330. Anmerkung.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 52 (1908). Vgl. auch Volkmann, Diss. Freiburg 1908.

[3]) Diss. Freiburg 1908.

[4]) Lieb. Ann. **232**, 257 (1886).

taroli[1]), welche mit $^1/_{40}$-norm., bzw. $^1/_{33}$-norm. Lösungen arbeiteten und vorzügliche Konstanten erhielten. Auch zeigen die Resultate dieser Forscher nicht die von Trautz und Volkmann beobachtete Temperaturabhängigkeit, sondern fügen sich recht gut der Arrheniusschen Formel[2]). Trautz und Volkmann diskutieren die Frage nicht, warum ihre Resultate von denen Reichers und Quartarolis abweichen. Eine Fehlerquelle könnte darin liegen, dass Volkmann in viel kürzern Zeitintervallen gemessen hat, als Reicher und Quartaroli[3]). Keinesfalls erscheint es berechtigt, wenn Trautz und Volkmann aus $\frac{K_{20^0}}{K_{10^0}}$ und $\frac{K_{10^0}}{K_{0^0}}$ auf $\frac{K_{0^0}}{K_{-10^0}}$ extrapolieren. Sie erhalten auf diese Weise für Äthylvalerat $\frac{K_{0^0}}{K_{-10^0}} = 1{\cdot}035$! Das Auftreten eines Maximums des Temperaturkoeffizienten stünde übrigens in keinem Widerspruch zu den allgemeinen thermodynamischen Formeln. Die Verfasser gehen jedoch zur Deutung ihrer Resultate einen andern Weg.

Sie suchen nach einer Abnormität in den physikalischen Eigenschaften des Wassers. Eine solche bietet nach ihrer Meinung die innere Reibung, bzw. deren Differentialquotient nach der Temperatur zwischen 10 und 20°. Die Verfasser finden nämlich, dass $\frac{d\eta}{dt}$ zwischen 10 und 20° eine Abnormität zeigt, $\frac{d^2\eta}{dt^2}$ „beträchtliche Abnormität" und $\frac{d^3\eta}{dt^3}$ „ausserordentlich starke". Sie benutzen die Daten von Thorpe und Rodger[4]). Thorpe und Rodger geben an, dass ihre Messungen auf $^1/_5$ ‰ genau sind. Nun beträgt bei 10° $\frac{d\eta}{dt}$ etwa 30 ‰, $\frac{d^2\eta}{dt^2}$ 1·4 ‰ und $\frac{d^3\eta}{dt^3}$ etwa $^1/_{10}$ ‰, d. h. $\frac{d\eta}{dt}$ ist nur auf $^2/_3$ %, $\frac{d^2\eta}{dt^2}$ auf 14 % und $\frac{d^3\eta}{dt^3}$ auf 200 % genau. Die von Trautz und Volkmann für $\frac{d^2\eta}{dt^2}$ und $\frac{d^3\eta}{dt^3}$ gegebenen Kurven haben also keinesfalls reale Bedeutung.

---

[1]) Gazz. chim. ital. 34, 505 (1904).

[2]) Quartaroli zeigte, dass seine Resultate der Berthelotschen Formel nicht folgen. Daraus auf „Abnormitäten" zu schliessen, ist wohl nicht berechtigt. Seine Resultate folgen aber der Arrheniusschen Formel bis auf seine beiden höchsten Temperaturen, wo nur je eine Messung vorliegt.

[3]) Volkmann hat zum Teil in Intervallen von 30 Sekunden gemessen.

[4]) Phil. Trans. 185 A, 397 (1894).

Für $\frac{d\eta}{dt}$ ist es zweifelhaft, aber es darf nicht übersehen werden, dass Thorpe und Rodger die innere Reibung des Wassers in Intervallen von etwa 5° gemessen haben, dass sich die von Trautz und Volkmann gegebenen Kurven also nur auf Differenzquotienten beziehen können, die Genauigkeit demnach noch geringer ist, als oben angenommen.

Trautz und Volkmann stellen schliesslich eine Formel für die Temperaturabhängigkeit der Esterverseifung auf:

$$\frac{K_{T+10}}{K_T} = \frac{\left(p_1 \cdot p_2 \sqrt{\frac{d\eta}{dt}}\right)_{T+10}}{\left(p_1 \cdot p_2 \sqrt{\frac{d\eta}{dt}}\right)_T} \cdot a.$$

Hier bedeuten p_1 und p_2 die Dampfdrucke von Ester und Wasser. Die Verfasser haben nämlich bei ihren sämtlichen Überlegungen die Dampfdrucke der reinen Stoffe mit den Partialdrucken der in verdünnter Lösung befindlichen Stoffe (siehe oben) verwechselt. Der Dampfdruck des Wassers wurde für den „des Hydroxylions" gesetzt, „da für ähnliche Temperaturen die Dampfdruckquotienten nicht metallischer Flüssigkeiten einander sehr naheliegen." Es bedarf wohl kaum des Hinweises, dass diese Formel vollkommen unhaltbar ist.

Zusammenfassung.

Im vorstehenden wurde der Versuch unternommen, bei der Betrachtung der Beziehungen zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Lösungsmittel, und unter Umständen auch zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Temperatur, die Gleichgewichts- und Löslichkeitsverhältnisse systematisch zu berücksichtigen.

Die vorliegende Arbeit bildet natürlich erst den Anfang dieser Untersuchung, und die hier gewonnenen Ergebnisse können noch nicht als Beweis für die Berechtigung der Gesichtspunkte gelten, unter denen diese Arbeit unternommen wurde.

Immerhin lassen es die Ergebnisse dieses ersten Teiles aussichtsreich erscheinen, die Untersuchung in der angedeuteten Richtung fortzusetzen. Als Ergebnisse dieses ersten Teiles kann man bezeichnen:

1. Die Triäthylsulfinhalogenide sind ebenso wie die höhern Ammoniumhalogenide in Lösung viel unbeständiger, als man bisher annahm.

2. Der Zerfall des Triäthylsulfinbromides wurde in einer Anzahl von Lösungsmitteln und in möglichst weitem Temperaturbereich untersucht. Es hat sich ergeben, dass dieser Zerfall meist als ungestörte Reaktion erster Ordnung verläuft. Die Geschwindigkeit ist vom Lösungsmittel abhängig, jedoch in geringerem Grade als viele der bisher untersuchten Reaktionen.

3. Die bisher untersuchten Lösungsmittel scheiden sich deutlich in zwei Gruppen, je nachdem sie hydroxylhaltig sind oder nicht. Innerhalb jeder dieser Gruppen, besonders der zweiten, ist die Variation der Geschwindigkeit klein. Eine Beziehung zu den physikalischen Eigenschaften der Lösungsmittel, besonders der Dielektrizitätskonstante besteht nicht.

4. Die Temperaturabhängigkeit der Reaktion lässt sich sehr genau durch die Arrheniussche Formel wiedergeben. Die Konstante A ist sehr hoch und hängt stark vom Lösungsmittel ab.

5. Einige mit einem höhern Ammoniumsalz, dem Parabromphenyldimethylallylammoniumbromid, ausgeführte Versuche haben gezeigt, dass dort die Abhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit vom Lösungsmittel ungefähr dieselbe ist, wie beim Triäthylsulfinbromid. Auch hier ist die Temperaturabhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit sehr gross. Die Temperaturabhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit dagegen ist klein.

6. Es wurde gezeigt, dass die höhern Ammoniumsalze auch in siedendem Chloroform nur in zwei Bestandteile zerfallen.

7. Die Diskussion des vorliegenden Materials hat ergeben, dass sich keine allgemeine Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Lösungsmittel aufstellen lässt.

8. Es wurde dargelegt, dass eine solche Beziehung nur zu erwarten ist, wenn es gelingt, den gleichgewichtsverschiebenden und den rein kinetischen Einfluss des Lösungsmittels voneinander zu trennen.

9. Der von van't Hoff hierzu angegebene Weg wurde diskutiert und gezeigt, dass er nicht die einzige thermodynamisch mögliche Lösung des Problems darstellt, sondern, dass es noch eine zweite Lösung gibt.

10. Es wurde gezeigt, dass, soweit sich das auf Grund des vorliegenden Materials beurteilen lässt, diese neue Formulierung eine einfache Darstellung der Erfahrungstatsachen ermöglicht, und dass es notwendig ist, bei der Untersuchung des Zusammenhanges zwischen

Reaktionsgeschwindigkeit und Lösungsmittel die Löslichkeiten der entstehenden und verschwindenden Stoffe zu berücksichtigen.

11. Es wurden die für die Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit üblichen Formeln und die Bedingungen ihrer Gültigkeit diskutiert.

12. Eine Zusammenstellung der bekannten monomolekularen Reaktionen ergibt, dass diese sich mit ganz wenigen Ausnahmen durch weit grössere Temperaturabhängigkeit auszeichnen, als die Reaktionen höherer Ordnung.

Leipzig, physikalisch-chemisches Institut, März 1909.

Löslichkeit einiger schwerlöslicher Salze seltener Erdmetalle.

Von

Eberh. Rimbach und Alwin Schubert.

(Eingegangen am 5. 4. 09.)

Über die Löslichkeit schwerlöslicher Salze der seltenen Erden liegt zurzeit kaum Zahlenmaterial vor, trotzdem diese Verbindungen bei analytischen und präparativen Trennungen der seltenen Erden stets Anwendung finden, und man weiss nicht, inwieweit die grosse Ähnlichlichkeit in den Eigenschaften, welche die Glieder dieser Elementengruppe im allgemeinen kennzeichnet, in der Löslichkeit ihrer analogen schwerlöslichen Verbindungen bestehen bleibt. Wir haben daher versucht, die Löslichkeit einiger schwerlöslicher Salze der wichtigsten seltenen Erdmetalle, des Cers, Lanthans, Praseodyms, Neodyms, Yttriums, Samariums und Ytterbiums nach der bekannten Methode von Kohlrausch[1]) aus der elektrischen Leitfähigkeit ihrer gesättigten Lösung abzuleiten.

Will man dieses Verfahren auf die ebengenannten Verbindungen anwenden, so erheben sich allerdings gewisse Schwierigkeiten und Bedenken, die zunächst kurz zu erörtern sind.

Von vornherein ist zu befürchten, dass bei der verhältnismässig geringen Basizität der seltenen Erdmetalle ihre schwerlöslichen Verbindungen beim fortgesetzten Behandeln mit reinem Wasser der Hydrolyse verfallen. Bei manchen der untersuchten Salze zeigte sich in der Tat, dass die Leitfähigkeit der mit einem und demselben Bodenkörper nacheinander hergestellten gesättigten Lösungen nicht die gleiche blieb, sondern ständig abnahm. Als Beleg seien einige an Lanthanchromatlösungen erhaltene Zahlen angeführt:

Aufguss Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\varkappa \cdot 10^6$ bei 25°	244	230	208	202	200	196	189	185	180	174

Solche Leitfähigkeitsmessungen in Verbindung mit Analysen der wiederholt mit Wasser behandelten Bodenkörper schränkten dann das

---

[1]) Kohlrausch und Rose, Zeitschr. f. physik. Chemie 12, 234 (1893); Kohlrausch, Zeitschr. f. physik. Chemie 44, 197 (1903).

Beobachtungsmaterial ziemlich ein. Im grossen und ganzen verlief die Hydrolyse, wie zu erwarten, abgesehen vom spezifischen Einfluss des Anions, in Übereinstimmung mit der für gewöhnlich angenommenen Basizitätsreihe der betreffenden Metalle. Die Chromate und Ferrocyanide sämtlicher angewendeter Erden verfielen starker Hydrolyse. Ebenso verhielten sich die Jodate des Praseodyms und Neodyms, noch mehr zerfielen die Jodate der schwächern Basen *Y*, *Sm*, *Yb*, während die Jodate des Lanthans und Cers wasserbeständig waren. Unbeständig zeigten sich weiter bei den meisten Erden die Tartrate und Formiate, nur wiederum beim Lanthan und Cer trat keine Hydrolyse zutage, bei den Formiaten jedoch nur dann, wenn die Temperatur nicht über etwa 22° stieg[1]). Die Oxalate waren hingegen bei allen untersuchten Erden innerhalb der Temperaturgrenzen 19—27° gegen die Einwirkung des Wassers unempfindlich, und so konnte bei diesen Körpern eine vollständige Messungsreihe durchgeführt werden. —

Zur Ableitung der Konzentration einer gesättigten Salzlösung aus deren Leitvermögen bedarf man neben der Annahme einer streng additiven Natur des Leitvermögens noch der Kenntnis der Abhängigkeit des Leitvermögens der einzelnen Ionen von der Konzentration bis hinauf zu unendlicher Verdünnung. Für die Ausführung dieser Extrapolation hat Kohlrausch mehrere Formeln gegeben. Aber diese Formeln sind an Lösungen von Ionen niederer Wertigkeit geprüft, und da die Verhältnisse mit dem Steigen der Wertigkeit sich erfahrungsgemäss komplizieren, so war zunächst zu entscheiden, ob die betreffenden Beziehungen auch für die dreiwertigen seltenen Erden anwendbar bleiben. Es ergab sich nun bei näherer Prüfung, dass auch bei solchen Salzlösungen der Abfall der Leitfähigkeit mit steigender Konzentration innerhalb des Messungsintervalls sehr angenähert eine lineare Funktion der linearen

[1]) Die beiden wasserbeständigen Formiate, das Cerium- und das Lanthanformiat, sind trotzdem in die später mitgeteilte Tafel nicht aufgenommen. Wir fanden die spezifischen Leitfähigkeiten ihrer bei 22·0° gesättigten Lösungen bei $(HCOO)_3Ce$ zu $1954 . 10^{-6}$, bei $(HCOO)_3La$ zu $1428 . 10^{-6}$. Hieraus würden sich nach dem im nachstehenden befolgten Rechnungsverfahren die Gehalte dieser Lösungen im Liter ergeben:

	$(HCOO)_3Ce$	$(HCOO)_3La$
in mg-Äquiv.	21·5	15·2
in mg	1940	1390

Aber diese Rechnungsergebnisse stützen sich infolge der relativ grossen Löslichkeit der betreffenden Salze auf zu konzentrierte Lösungen (v = 46, bzw. 66 Liter), und so kann den Zahlen eine besondere Bedeutung nicht beigelegt werden.

Äquivalentkonzentration $\eta^{1/3}$ darstellt, dass also für die Salze der dreiwertigen seltenen Erdmetalle die Kohlrauschsche Extrapolationsformel:

$$\Lambda = \Lambda_\infty - a\sqrt[3]{1000\,\eta}$$

mit ziemlicher Annäherung verwendbar ist.

Den folgenden Rechnungen legten wir zugrunde für Cer, Praseodym und Neodym die Messungen von Aufrecht[1]) an deren Chloriden, für Lanthan- und Yttriumchlorid Bestimmungen von Ley[2]); die Chloride des Samariums und Ytterbiums, für die in der uns zugänglichen Literatur Angaben fehlten, haben wir selbst durchgemessen und weiter noch zur Kontrolle eine Messungsreihe am Lanthanchlorid ausgeführt[3]).

$^1/_3\,CeCl_3$. $t = 25°$. (*Aufrecht*).

v =	31·43	62·86	125·72	251·44	502·88	1005·76
Λ gefunden	107·5	114·2	121·2	126·7	131·0	136·0
Λ berechnet nach (1)	105·9	114·5	121·3	126·8	131·1	134·5

$$\Lambda = 147{\cdot}7 - 132\,.\sqrt[3]{1000\eta}. \qquad (1)$$

$^1/_3\,LaCl_3$. $t = 25°$. (*Ley*).

v =	32	64	128	256	512	1024
Λ gefunden	105·8	112·1	118	123·4	127·3	131·5
Λ berechnet nach (2)	103·8	111·9	118·3	123·4	127·4	130·6

$$\Lambda = 142{\cdot}9 - 124\,.\sqrt[3]{1000\eta}. \qquad (2)$$

$^1/_3\,LaCl_3$. $t = 20°$. (*R.* u. *Sch.*).

v =	32	64	128	256	512	1024
Λ gefunden	94·4	100·5	106·6	111·5	115·5	120·2
Λ berechnet nach (2a)	92·4	100·3	106·6	111·5	115·5	118·8

$$\Lambda = 130{\cdot}7 - 121{\cdot}7\,.\sqrt[3]{1000\eta}. \qquad (2\,a)$$

Λ_∞ 25° { nach 2: 142·9; „ 2a: 143·7 } Temperaturkoeffizient = 2%.

$^1/_3\,PrCl_3$. $t = 25°$. (*Aufrecht*).

v =	31·3	62·6	125·2	250·4	500·8	1001·6
Λ gefunden	105·3	112·25	120·1	125·1	130·4	135·7
Λ berechnet nach (3)	103·8	112·7	119·8	125·3	129·9	133·4

$$\Lambda = 147{\cdot}0 - 136\,.\sqrt[3]{1000\eta}. \qquad (3)$$

[1]) Inauguraldissertation, Berlin 1904.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 193, 257 (1899).

[3]) Über die verwendeten Präparate siehe später bei den Messungen der entsprechenden schwerlöslichen Salze.

$^1/_3$ $NdCl_3$. $t = 25^\circ$. (*Aufrecht*).

		29·28	58·56	117·12	234·24	468·48	936·96
$v =$		29·28	58·56	117·12	234·24	468·48	936·96
Λ	gefunden	103·0	110·9	118·85	124·1	128·7	133·4
	berechnet nach (4)	102·3	111·4	118·7	124·5	129·1	132·7

$$\Lambda = 146{\cdot}7 - 137 \,.\, \sqrt[3]{1000\eta}. \tag{4}$$

$^1/_3$ $SmCl_3$. $t = 25^\circ$. (*R.* u. *Sch.*)

$v =$		32	64	128	256	512	1024
Λ	gefunden	101·5	110·2	117·6	123·8	128·5	132·7
	berechnet nach (5)	100·7	110·3	117·9	124·0	128·8	132·6

$$\Lambda = 147{\cdot}3 - 148 \,.\, \sqrt[3]{1000\eta}. \tag{5}$$

$^1/_3$ YCl_3. $t = 25^\circ$. (*Ley*).

$v =$		33·1	66·2	132·4	264·8	529·6	1059·2
Λ	gefunden	99·0	105·0	110·5	115·7	119·8	123·7
	berechnet nach (6)	96·6	104·6	112·5	116·9	119·9	123·1

$$\Lambda = 135{\cdot}2 - 123{\cdot}8 \,.\, \sqrt[3]{1000\eta}. \tag{6}$$

$^1/_3$ $YbCl_3$. $t = 25^\circ$. (*R.* u. *Sch.*).

$v =$		32	64	128	256	512	1024
Λ	gefunden	107·4	116·2	124·0	130·7	136·2	140·4
	berechnet nach (7)	105·9	116·3	124·5	131·0	136·1	140·2

$$\Lambda = 156{\cdot}0 - 159 \,.\, \sqrt[3]{1000\eta}. \tag{7}$$

Die Wiedergabe der Versuchsresultate durch die Interpolationsformeln erreicht naturgemäss nicht den Genauigkeitsgrad, den Kohlrausch bei Salzen aus einwertigen Ionen erzielte. Auch der zweite, von Kohlrausch vorgeschlagene und gerade bei konzentrierten Lösungen mit Erfolg angewendete dreikonstantige Ausdruck[1]):

$$\frac{\Lambda_\infty - \Lambda}{\Lambda^p} = c \,.\, \eta^{1/3}$$

liefert, wie wir uns durch ausführliche Rechnungen überzeugten, bei diesen Chloriden seltener Erdmetalle keine bessern Ergebnisse. Da die in Betracht kommenden Verhältnisse bei dreiwertigen Ionen noch wenig geklärt sind[2]), so muss man sich mit dem erreichten Anschluss an die Beobachtungen vorläufig begnügen.

Wir finden somit für die Leitfähigkeit der betreffenden Chloride bei unendlicher Verdünnung die Werte:

[1]) Sitzungsber. d. Preuss. Akad. d. Wissensch. 1900, 1002.

[2]) Kohlrausch, Z. f. Elektroch. 13, 340, 343 (1907).

$^1/_3$	$CeCl_3$	$LaCl_3$	$PrCl_3$	$NdCl_3$	$SmCl_3$	YCl_3	$YbCl_3$
$\Lambda_\infty^{25^0}$	147·7	142·9	147·0	146·7	147·3	135·2	156·0

und für Λ_∞ der Metallionen, wenn die Beweglichkeit des Chlorions bei $25^0 = 75·6$ gesetzt wird[1]):

$^1/_3$	$Ce^{\cdots}$	$La^{\cdots}$	$Pr^{\cdots}$	$Nd^{\cdots}$	$Sm^{\cdots}$	$Y^{\cdots}$	$Yb^{\cdots}$
$\Lambda_\infty^{25^0}$	72·1	67·3	71·4	71·1	71·7	59·6	80·4

Nach Erledigung dieser Vorfragen mögen die eigentlichen Versuche folgen.

Versuchsanordnung.

Das Verfahren selbst, sowie die für eine exakte Bestimmung kleiner Leitfähigkeitswerte notwendigen Vorsichtsmassregeln haben, worauf hier verwiesen werden kann, Kohlrausch[2]) und auch Boettger[3]) genau beschrieben. Nach diesen Vorschriften arbeiteten wir, im allgemeinen mit Kohlrauschs Apparaten und nach seiner Methode, bei der das Messgefäss nicht in einem Temperaturbade stand, sondern in freier Luft rotierte. Um das Gefäss war im Luftabstand von einem Zentimeter eine horizontal verschiebbare Spirale aus engem Bleirohr angebracht, durch die aus einem kleinen Dampfkessel ein Wasserdampfstrom hindurchstrich. Durch Verschieben der Spirale gegen das Messgefäss liessen sich während des Rotierens verschiedene Temperaturen einstellen und sehr konstant erhalten.

Die Rotation setzten wir ziemlich lange fort, besonders bei den Oxalaten, um die von Kohlrausch[4]) gerade an diesen Körpern beobachteten Übersättigungserscheinungen sicher auszuschliessen. Die Sättigung der Lösung wurde alle 20 Minuten kontrolliert. Sobald bei konstanter Temperatur zwei aufeinanderfolgende Messungen gleiche Werte ergeben hatten, liess man die Temperatur etwas sinken, um so durch weitere Beobachtungen eine zusammenhängende Messungsserie bei verschiedenen Temperaturen zu erhalten, die sich in der Regel über das Temperaturintervall von 26 bis 19⁰ ausdehnte. Während der Messung kühlte sich unter Umständen der Teil der Lösung an der Gefässwand gegenüber dem das Thermometergefäss umgebenden um 0·2—0·3⁰ ab. Deshalb wurde vor jeder Messung das gut geschüttelte Gefäss in einen

---

[1]) Kohlrausch gibt für Λ_∞ des Cl' bei 18⁰ unter Berücksichtigung der Jahnschen Überführungszahlen 65·5 (Z. f. Elektroch. **13**, 342). Mit dem Temperaturkoeffizienten 0·022 folgt für 25⁰ obiger Wert 75·6.

[2]) Loc. cit.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 521 (1903).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **44**, 239 (1903).

dicken, als Luftmantel dienenden, vorher auf die Messtemperatur gebrachten Glaszylinder eingesetzt, so dass ein Auftreten von Temperaturdifferenzen innerhalb der Flüssigkeit während des Absetzens des Niederschlages kaum zu befürchten war. Nach jeder Messung schüttelte man das Messgefäss um und wiederholte die Bestimmung. Die Werte blieben stets gleich; die Niederschläge setzen sich rasch ab, und die wenigen fein suspendierten Teilchen beeinflussen, wie schon Kohlrausch hervorhebt, die Messung nicht.

Den gefällten Niederschlägen haften hartnäckig Spuren von Verunreinigungen an, die besondere Rücksichtnahme erfordern. Die Niederschläge wurden nicht auf Filtern ausgewaschen, sondern zunächst durch häufiges Dekantieren im Fällungsgefäss. Alsdann wässerten wir sie in zylindrischen, aus Jenaer Glas gefertigten Flaschen aus. In die Fläschchen waren je drei Glasstäbe in einem Luftabstand von einem halben Zentimeter von der Innenwand und mit dieser parallel laufend, eingeschmolzen. Beim Rotieren der horizontal liegenden, auf einer Drehscheibe befestigten Gefässe sorgten diese Stäbchen für ein kräftiges Aufrühren des Niederschlages. Erst die auf diese Weise vielfach ausgewässerten Niederschläge gelangten, wenn vorläufige Messungen der abgegossenen Flüssigkeiten keine Abnahme der Leitfähigkeit mehr erkennen liessen, in das eigentliche Widerstandsgefäss.

Die Eigenleitfähigkeit unsers Lösungswassers betrug, nachdem durch sehr langes Durchleiten von Luft die Kohlensäure entfernt war, fast nie mehr als $1 . 10^{-6}$, und dieser Wert änderte sich selbst bei monatelanger Aufbewahrung kaum, da der Aufbewahrungskolben mit einem grossen Natronkalkröhrensystem versehen war, und die Entnahme stets durch eine Hebervorrichtung erfolgte. Zur Ermittlung des Korrektionswertes schüttelte man dieses Wasser mehrere Stunden in dem Messgefäss bei 25° und mass bei verschiedenen Temperaturen. So erhielt man also nicht die Leitfähigkeit des reinen Wassers des Vorratsgefässes, sondern des Wassers, das beim Einfüllen in das Messgefäss mit der Zimmerluft in Berührung gekommen und ebensolange wie die Niederschläge im Messgefässe geschüttelt war. Obgleich die Differenz der beiden Werte nur gering war, kam sie doch für die sehr schwerlöslichen Oxalate in Betracht. Ein Einfluss der Löslichkeit des Glases auf die Leitfähigkeit des reinen Wassers trat hierbei bei Schütteltemperaturen unter 30° kaum in die Erscheinung. Schüttelte man aber bei 35—40° längere Zeit, so wuchs die Leitfähigkeit zwar sehr langsam, aber ständig. Bei der Herstellung der gesättigten Salzlösungen überschritten wir daher die Temperatur 26° nicht. Zur Reduktion der

Leitfähigkeit des Wassers auf verschiedene Temperaturen konnte die von Kohlrausch[1]) gegebene Interpolationsformel:

$$\varkappa_t = \varkappa_{18}\,[1 + 0{\cdot}024\,(t - 18) + 0{\cdot}00012\,(t - 18)^2]$$

dienen, deren Konstanten, wie wir uns überzeugten, auch auf unser Wasser gut passten.

Die Übereinstimmung der einzelnen Widerstandsmessungen war recht zufriedenstellend, da die sichere Einstellung des Minimums bei Einschaltung eines Kohlrauschschen Plattenkondensators gut gelang. Die angeführten Werte für $\varkappa$ sind Ohm^{-1} cm^{-1}.

Messungsergebnisse.

Zur bessern Beurteilung der Übereinstimmung der einzelnen Messungen sei eine an einer Substanz mittlerer Löslichkeit, dem Lanthantartrat, ausgeführte Versuchsreihe zunächst vollständig vorausgeschickt.

Lanthantartrat.

Nummer des Versuches	Serie	Rotations-dauer in Minuten	t	Lösung $\varkappa_t . 10^6$	Wasser $\varkappa_t . 10^6$	Δ 5 — 6	$\varkappa_{25^0} . 10^6$	$\varkappa_{25^0} . 10^6$ im Mittel
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	1	45	25·1	60·26	1·42	58·83	58·71	
2			24·3	59·19	1·40	57·79	58·68	
3			22·8	57·46	1·35	56·11	58·84	
4			21·0	54·75	1·29	53·56	58·52	
5			19·8	53·13	1·25	51·87	58·32	
6			19·0	52·38	1·23	51·15	58·59	58·61
7	2	60	26·7	62·45	1·48	60·97	58·87	
8			24·7	59·30	1·41	58·89	59·26	
9			23·3	57·80	1·37	56·47	58·55	
10			22·3	56·48	1·33	55·15	58·50	
11			21·0	54·75	1·29	53·46	58·42	
12			19·4	52·32	1·24	51·08	58·02	58·60
13	3	45	25·9	61·79	1·45	60·35	59·23	
14			24·8	59·54	1·42	58·15	58·38	
15			23·3	57·46	1·37	56·09	58·20	
16			21·9	55·65	1·32	54·34	58·18	
17			20·1	53·13	1·26	52·86	58·94	
18			19·1	52·32	1·23	51·09	58·40	58·56
19	4	60	26·1	61·37	1·46	59·91	58·55	
20			25·2	60·26	1·43	58·83	58·58	
21			23·8	58·39	1·38	57·01	58·50	
22			21·0	54·75	1·29	53·46	58·42	58·51
23	5	45	26·0	61·79	1·46	60·34	59·10	
24			24·8	59·69	1·42	58·28	58·53	
25			23·3	57·89	1·37	56·44	58·55	
26			22·0	55·95	1·32	54·33	58·05	
27			19·3	52·32	1·24	51·08	58·16	58·48

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **44**, 206 (1903).

Gesamtmittel $\varkappa_{25^0} = 58{\cdot}55 \,.\, 10^{-6}$.

$$\frac{\Delta_\varkappa}{\Delta_t} \text{ für } 1^0 = 1{\cdot}240 \qquad c = 0{\cdot}022.$$

Bodenkörper.

Vor dem Schütteln.

0·2841 g gaben 0·1182 La_2O_3 = 35·48 % La.

Nach dem letzten Schütteln.

0·2680 g gaben 0·1110 La_2O_3 = 35·32 % La.

Der Bodenkörper war jedenfalls das bekannte $(C_4H_4O_6)_3La_2 \,.\, 3\,H_2O$, das 35·80 % La verlangt.

Zur Reduktion der bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Leitfähigkeiten (Spalte 7) auf die gewählte Normaltemperatur 25° (Spalte 8) berechnete man zunächst aus einer möglichst grossen Zahl von Kombinationen je zweier Beobachtungen die Zunahme der Leitfähigkeit für 1°. Der oben angeführte Wert $\frac{\Delta_\varkappa}{\Delta_t}$ ist das Mittel aus allen diesen Einzelwerten, und mit ihm erfolgt die Umrechnung der einzelnen Beobachtungen auf die Zahlen in Spalte 8.

Diese Berechnungsweise schien angesichts der den Einzelmessungen bei der Kleinheit der gemessenen Grössen notwendig anhaftenden Fehler zweckmässig und genügend. Beigefügt ist noch ein mittlerer Temperaturkoeffizient c für das untersuchte Intervall:

$$c = \frac{\Delta_\varkappa}{\Delta_t} \cdot \frac{1}{{}^1\!/_2\,(\varkappa_{19} + \varkappa_{26})}.$$

Die oben und auch bei den später folgenden Substanzen stets ausgeführten Analysen des Bodenkörpers sollen durch ihre Übereinstimmung Gewähr dafür geben, dass eine nennenswerte Hydrolyse beim Versuche nicht aufgetreten ist. Beide Analysenproben, im vorliegenden Falle also das Lanthantartrat vor der Behandlung mit Wasser, und nachdem es nacheinander zur Herstellung von fünf Aufgüssen gedient hatte, wurden für die Bestimmungen stets in demselben Exsikkator gleich lange Zeit hindurch nebeneinander getrocknet. So konnte man annehmen, dass der Gehalt an Kristallwasser in beiden Proben der gleiche sei.

Die nachfolgenden Tafeln geben der Raumersparnis halber nur noch die in obigem Beispiel fettgedruckten Serienmittel für $\varkappa$ bei 25°; die Abweichungen der Einzelmessungen von diesen Mitteln hielten sich bei allen Versuchsreihen stets völlig innerhalb der Grössenordnung derjenigen des ausführlichen Beispiels.

Cerverbindungen.

Von schwerlöslichen Cerverbindungen wurden das Cerooxalat, Cerotartrat und Cerojodat untersucht.

Cerooxalat.

Das Cerooxalat fällten wir aus einer Lösung von reinem, kristallisiertem *La*- und *Di*-freiem Ceroammoniumnitrat mit oxalsaurem Ammonium, dem überschüssige freie Oxalsäure zugesetzt war, da sonst leicht etwas Cerohydroxyd mit ausgefällt wird. Ebenso wurde bei der Darstellung des später aufgeführten Oxalates verfahren.

Serie	1	2	3	4	5	6
Rotationsdauer in Min.	240	180	360	300	240	240
Zahl der Beobachtungen	5	5	6	5	5	4
Temperaturintervall	19·6—25·3	19·2—26·7	20·0—26·0	20·0—25·5	20·6—25·0	19·6—25·6
$\varkappa_{25^0} . 10^6$	0·657	0·662	0·637	0·649	0·645	0·655

$$\text{Gesamtmittel } \varkappa_{25^0} = 0{\cdot}651 . 10^{-6}.$$

$$\frac{\Delta_\varkappa}{\Delta_t} = 0{\cdot}0204 \text{ für } 1^0 \qquad c = 0{\cdot}031 \qquad (20 - 26^0).$$

Bodenkörper.

Vor dem Schütteln.

0·2470 g gaben 0·1180 CeO_2 = 38·89 % *Ce*.

Nach dem letzten Schütteln.

0·3810 g gaben 0·1815 CeO_2 = 38·70 % *Ce*.

Der Bodenkörper war jedenfalls das bekannte Salz $(C_2O_4)_3 . Ce_2 10 H_2O$, das 38·71 % *Ce* verlangt.

Cerotartrat.

Das Cerotartrat war aus einer Lösung von reinem, kristallisiertem Ceroammoniumnitrat durch Fällen mit Ammoniumtartrat hergestellt.

Serie	1	2	3	4
Rotationsdauer in Min.	60	45	45	60
Zahl der Beobachtungen	6	7	7	7
Temperaturintervall	19·3—24·0	19·2—25·4	19·3—25·0	19·1—25·2
$\varkappa_{25^0} . 10^6$	51·58	51·59	51·73	51·73

$$\text{Gesamtmittel } \varkappa_{25^0} = 51{\cdot}66 . 10^{-6}.$$

$$\frac{\Delta_\varkappa}{\Delta_t} = 1{\cdot}219 \text{ für } 1^0 \qquad c = 0{\cdot}026 \qquad (19 - 25^0).$$

Bodenkörper.

Vor dem Schütteln.

0·3370 g gaben 0·1010 CeO_2 = 34·68 % Ce.

Nach dem letzten Schütteln.

0·2018 g gaben 0·0860 CeO_2 = 34·71 % Ce.

Der Bodenkörper war das bekannte Salz $(C_4H_4O_6)_3Ce_2 . 4^1/_2 H_2O$, welches 34·82 % Ce verlangt.

Cerojodat.

Das Cerojodat wurde aus einer Lösung von reinem, kristallisiertem Ceroammoniumnitrat mit Jodsäurelösung dargestellt.

Serie	1	2	3	4	5
Rotationsdauer in Min.	30	30	30	30	45
Zahl der Beobachtungen	5	6	7	6	6
Temperaturintervall	19·5—25·0	19·3—25·0	19·2—25·0	18·1—24·3	18·5—22·8
$\varkappa_{25^0} . 10^6$	639·0	639·2	635·3	637·0	635·0

Gesamtmittel $\varkappa_{25^0} = 636{\cdot}8 . 10^{-6}$.

$$\frac{\Delta_\varkappa}{\Delta_t} = 14{\cdot}31 \text{ für } 1^0 \qquad c = 0{\cdot}024 \qquad (18 - 25^0).$$

Bodenkörper.

Vor dem Schütteln.

0·3013 g gaben 0·3019 AgJ = 54·16 % J.

Nach dem letzten Schütteln.

0·1866 g gaben 0·1868 AgJ = 54·11 % J.

Das bekannte Salz $(JO_3)_3Ce . 2H_2O$ verlangt 54·32 % J.

Lanthanverbindungen.

Von den schwerlöslichen Lanthanverbindungen wurden das Lanthanoxalat, -tartrat und -jodat auf ihre Löslichkeit untersucht.

Lanthanoxalat.

Serie	1	2	3	4	5
Rotationsdauer in Min.	180	240	240	180	240
Zahl der Beobachtungen	5	5	4	4	5
Temperaturintervall	19·4—24·1	19·2—24·9	19·1—22·1	19·2—24·5	20·1—25·2
$\varkappa_{25^0} . 10^6$	0·954	0·954	0·956	0·951	0·954

Gesamtmittel $\varkappa_{25^0} = 0{\cdot}954 . 10^{-6}$.

$$\frac{\Delta_\varkappa}{\Delta_t} = 0{\cdot}0191 \text{ für } 1^0 \qquad c = 0{\cdot}021 \qquad (19 - 25^0).$$

Bodenkörper.

Vor dem Schütteln.

0·2880 g gaben 0·1330 La_2O_3 = 39·38 % La.

Nach dem letzten Schütteln.

0·1241 g gaben 0·0576 La_2O_3 = 39·58 % La.

Der Bodenkörper war jedenfalls das bekannte $(C_2O_4)_3La_2 . (10 H_2O)$, das 38·48 % La verlangt und wahrscheinlich im Exsikkator etwas Kristallwasser verloren hatte.

Lanthantartrat.

Die gesättigte Lösung ergab im Mittel $\varkappa_{25^0} = 58{\cdot}55 . 10^{-6}$.
Die Versuchsdaten siehe oben S. 189.

Lanthanjodat.

Erhalten durch Fällen mit Jodsäurelösung.

Serie	1	2	3	4	5
Rotationsdauer in Min.	30	30	30	40	30
Zahl der Beobachtungen	7	6	5	6	6
Temperaturintervall	18·5—24·2	18·7—24·0	18·3—24·5	18·6—24·6	18·8—25·7
$\varkappa_{25^0} . 10^6$	691·9	691·5	692·2	691·7	693·6

Gesamtmittel $\varkappa_{25^0} = 692{\cdot}6 . 10^{-6}$.

$$\frac{\Delta_\varkappa}{\Delta_t} = 15{\cdot}2 \text{ für } 1^0 \quad c = 0{\cdot}023 \quad (19 - 25^0).$$

Bodenkörper.

Vor dem Schütteln.

0·2570 g gaben 0·2527 AgJ = 53·15 % J.

Nach dem letzten Schütteln.

0·1936 g gaben 0·1970 AgJ = 55·00 % J.

Das Salz $2(JO_3)_3La\text{-}3H_2O$ verlangt 55·14 % J.

Praseodym und Neodym.

Bei den als chemisch rein von Dr. Drossbach in Freiberg bezogenen Nitraten haben wir uns überzeugt, dass die Lösung des Neodyms keine dem Praseodym eigentümlichen Absorptionsstreifen lieferte und umgekehrt.

Mittels eines grossen Krüssschen Spektralapparates mit stark dispergierendem Rutherfordprisma und Mikrometertrommel, für dessen Fernrohrbewegung die entsprechenden Wellenlängenwerte graphisch in grösserem Massstabe festgelegt waren, fanden sich folgende Absorptionsmaxima (Mitte des Streifens):

$Nd\lambda$		576·0	519·5	509·5		476·0	469·0		427·5 $\mu\mu$
$Pr\lambda$	588·5				481·5		469·5	444·5 $\mu\mu$,	

während andere Beobachter (Forsling, Bettendorff, Schottländer, Böhm, Demarçay, Brauner usw.) für die gleichen Streifen die mittlern Wellenlängen:

$Nd\lambda$	578·3	522·0	510·9		476·8	469·1		428·1 $\mu\mu$
$Pr\lambda$	590—586			481·3—481·1		469·9	445—444 $\mu\mu$	

bestimmten.

Wir verwendeten eine 10 % ige Lösung der Oxyde in überschüssiger Salpetersäure in 1 cm dicker Schicht. Einige geringfügige Abweichungen obiger Werte von denen der andern Beobachter mögen daran liegen, dass, wie bekannt, eine Säureüberschuss kleine Verschiebungen der Absorptionsstreifen mit sich zu bringen pflegt.

Praseodymoxalat.

Eine etwas saure Lösung von Praseodymnitrat diente zur Darstellung des zu den Messungen benutzten Praseodymoxalates, das mit Ammoniumoxalat ausgefällt wurde.

Serie	1	2	3	4	5
Rotationsdauer in Min.	240	240	240	180	180
Zahl der Beobachtungen	5	6	5	5	6
Temperaturintervall	18·7—23·5	18·7—24·9	19·1—24·5	18·3—23·3	19·1—23·6
$\varkappa_{25^0} . 10^6$	1·156	1·167	1·162	1·168	1·172

Gesamtmittel $\varkappa_{25^0} = 1·165 . 10^{-6}$.

$$\frac{\Delta_\varkappa}{\Delta_t} = 0·0349 \text{ für } 1^0 \quad c = 0·033 \quad (18-25^0).$$

Bodenkörper.

Vor dem Schütteln.

0·3130 g brauchten 25·9 ccm $KMnO_4$ 0·1-norm. = 36·42 % C_2O_4.

Nach dem letzten Schütteln.

0·1518 g brauchten 12·7 ccm $KMnO_4$ 0·1-norm. = 36·82 % C_2O_4.

Das bekannte Salz $Pr_2(C_2O_4)_3 . 10H_2O$ fordert 36·41 % C_2O_4.

Neodymoxalat.

Serie	1	2	3	4
Rotationsdauer in Min.	180	240	180	240
Zahl der Beobachtungen	6	6	6	4
Temperaturintervall	18·6—24·9	18·3—23·7	19·4—25·1	19·0—23·8
$\varkappa_{25^0} . 10^6$	0·760	0·775	0·761	0·765

Gesamtmittel $\varkappa_{25^0} = 0·765 . 10^{-6}$.

$$\frac{\Delta_\varkappa}{\Delta_t} = 0·04167 \text{ für } 1^0 \quad c = 0·054 \quad (19-25^0).$$

Bodenkörper.

Vor dem Schütteln.

0·3341 g gaben 0·1533 Nd_2O_3 = 39·31 % Nd.

Nach dem letzten Schütteln.

0·1872 g gaben 0·0856 Nd_2O_3 = 39·18 % Nd.

Das bekannte $(C_2O_4)_3Nd_2 . 10H_2O$ verlangt 39·27 % Nd.

Samarium.

Die notwendigen Samariumsalze, Chlorid (S. 186) und Oxalat, stellten wir aus einem von Dr. Bettendorff †, dem verdienten Forscher auf dem Gebiet der seltenen Erden, durch langwieriges Fraktionieren gewonnenen Samaroxyd her. Sein Äquivalent gegen Schwefelsäure betrug $RO = 116{\cdot}03$, woraus $Sm = 150{\cdot}05$ folgt; beim Glühen der Salze hinterblieb rein weisses, also ganz didymfreies Oxyd.

Serie	1	2	3	4	5
Rotationsdauer in Min.	360	300	300	360	300
Zahl der Beobachtungen	5	5	5	4	4
Temperaturintervall	20·3—25·9	20·1—26·3	20·1—26·1	20·0—24·2	20·0—24·1
$\varkappa_{25^0} . 10^6$	0·827	0·816	0·824	0·823	0·811

Gesamtmittel $\varkappa_{25^0} = 0{\cdot}820 . 10^{-6}$.

$$\frac{\Delta_\varkappa}{\Delta_t} = 0{\cdot}0186 \text{ für } 1^0 \quad c = 0{\cdot}024 \quad (20 - 25^0).$$

Bodenkörper.

Vor dem Schütteln.

0·3010 g gaben 0·8822 Sm_2O_3 = 41·00 % Sm.

Nach dem letzten Schütteln.

0·1718 g gaben 0·0822 Sm_2O_3 = 41·26 % Sm.

Das bekannte Salz $Sm_2(C_2O_4)_3 + 10H_2O$ verlangt 40·36 % Sm.

Yttrium.

Das zu den Messungen benutzte Yttrium lieferte Dr. Drossbach in Freiberg als chemisch reines Nitrat. Zur Kontrolle bestimmten wir das Äquivalent gegen Schwefelsäure.

		RO	Y
a.	0·3218 g Y_2O_3 gaben 0·6635 g $Y_2(SO_4)_3$	75·40	89·10
b.	0·2518 g Y_2O_3 gaben 0·5191 g $Y_2(SO_4)_3$	75·42	89·13

während die Atomgewichtskommission (1909) für Y das Atomgewicht = 89·0 setzt.

Yttriumoxalat.

Hergestellt durch Fällen von Yttriumnitrat mit einer schwach oxalsauren Lösung von Ammoniumoxalat.

Serie	1	2	3	4	5
Rotationsdauer in Min.	240	300	300	300	300
Zahl der Beobachtungen	5	6	5	4	6
Temperaturintervall	19·0—25·6	19·5—25·7	19·8—25·3	20·2—25·4	19·1—25·5
$\varkappa_{25^0} . 10^6$	1·734	1·744	1·733	1·740	1·753

Gesamtmittel $\varkappa_{25^0} = 1{\cdot}741 . 10^{-6}$.

$$\frac{\Delta_\varkappa}{\Delta_t} = 0{\cdot}0580 \text{ für } 1^0 \quad c = 0{\cdot}036 \quad (20 - 25^0).$$

Bodenkörper.

Vor dem Schütteln.

0·2570 g gaben 0·0947 Y_2O_3 = 29·0 % *Y*.

Nach dem letzten Schütteln.

0·3110 g gaben 0·1161 Y_2O_3 = 29·4 % *Y*.

Das bekannte Salz $Y_2(C_2O_4)_3 . 9H_2O$ enthält 29·46 % *Y*.

Ytterbium.

Zur Darstellung des Oxalates benutzten wir ein Originalpräparat von Ytterbiumoxyd, das Dr. Bettendorff durch vielfaches Fraktionieren aus Gadolinit isoliert hatte[1]). Es hatte ihm in einer Reihe von Fraktionierungen mit Ammonium das konstante Äquivalentgewicht $RO = 131·0$ geliefert, entsprechend einem Atomgewicht 172·5. Nach Abschluss unserer Versuche schied Urbain[2]) aus Ytterbiumpräparaten ein bisher nicht bekanntes Element ab, dem er den Namen Lutetium beilegte (Tabelle der Atomgewichtskommission 1909: Lutetium Atomgewicht 174, Neoytterbium Atomgewicht 172). Wenn demgemäss die nachfolgenden Zahlen auch nur einen bedingten Wert haben, so wollten wir sie doch nicht unterdrücken, da über die Löslichkeit des Neoytterbiumoxalates keine andern Mitteilungen vorliegen und, soviel sich wenigstens aus dem oben abgeleiteten Atomgewicht schliessen lässt, das benutzte Ytterbiumpräparat zum grössern Teil aus Neoytterbium bestanden haben wird.

Ytterbiumoxalat.

Aus Ytterbiumchlorid durch Fällen mit einer schwach oxalsauren Ammoniumoxalatlösung.

Serie	1	2	3	4
Rotationsdauer in Min.	90	90	80	90
Zahl der Beobachtungen	4	4	5	5
Temperaturintervall	18·9—24·7	19·3—23·7	19·0—24·3	19·1—23·7
$\varkappa_{25^0} . 10^6$	4·841	4·858	4·855	4·756

Gesamtmittel $\varkappa = 4·853 . 10^{-6}$.

$$\frac{\Delta_\varkappa}{\Delta_t} = 0·1755 \text{ für } 1^0 \qquad c = 0·040 \qquad (19 - 25^0).$$

Bodenkörper.

Vor dem Schütteln.

0·1316 g gaben 0·0656 Yb_2O_3 = 43·77 % *Yb*.

Nach dem letzten Schütteln.

0·1143 g gaben 0·0565 Yb_2O_3 = 43·41 % *Yb*,

Das von Nilson beschriebene $Yb_2(C_2O_4)_3 . 10H_2O$ verlangt 43·79 % *Yb*.

---

[1]) Lieb. Ann. **352**, 99 (1906).

[2]) Compt. rend. **145**, 759 (1907).

Berechnung der Sättigungskonzentrationen.

Über die Leitfähigkeitswerte der Anionen der schwerlöslichen Salze (Kationen siehe S. 187) sei folgendes bemerkt.

Oxalation. Für $\Lambda_{\infty}^{25^0}$ $^1/_2 C_2O_4''$ berechnet Bredig[1]) den Wert 75·6. Kohlrausch[2]) gibt für 18° die Zahl 63. Letztere führt mit dem Temperaturkoeffizienten 0·022 auf **72·7** bei 25°. Wir haben uns dieses Wertes bedient.

Jodation. Aus den Messungen Waldens[3]) an Natriumjodat findet man, wenn man den gleichen Leitfähigkeitsabfall wie bei $NaCl$ annimmt, $\Lambda_{\infty}^{25^0} = 93·1$ für $NaJO_3$. Hieraus folgt, durch Abzug des Wertes 50·2 für $Na^·$ die Endleitfähigkeit des Jodations zu 42·9.

Bredig (a. a. O.) berechnet nach einem etwas andern Verfahren hierfür die Zahl 40·3 bei 25°.

Kohlrausch[4]) gibt $\Lambda_{\infty}^{18^0}$ des Jodations zu 33·9 an. Mit 0·022 als Temperaturkoeffizient kommt für 25° die Zahl 39·1. Wegen der im Temperaturkoeffizienten liegenden kleinen Unsicherheit mag das Mittel der beiden letzten Zahlen gelten. $\Lambda_{\infty}^{25^0}$ $JO_3{}' =$ **39·7**.

Tartration. Bredig (a. a. O.) berechnet die Endleitfähigkeit dieses Ions zu 61·5. Aus den direkten Messungen Bredigs an Natriumtartrat[5]), die mit Waldens Befunden sehr gut übereinstimmen, berechneten wir die Formel:

$$\Lambda = 117·5 - 97 . \sqrt[3]{1000\eta}, \qquad (8)$$

die folgendermassen die Beobachtungen wiedergibt:

$v =$	32	64	128	256	512	1024
Λ_{25^0} gefunden	87·1	93·2	98·2	102·1	105·1	108·4
Λ_{25^0} berechnet nach (8)	87·0	93·2	98·3	102·2	105·4	108·0

Aus der Formel folgt, nach Abzug des $Na^·$-Wertes 50·2, für $\Lambda_{\infty}^{25^0}$ $^1/_2 C_4H_4O_6''$ die Zahl **67·3**, die bei dem guten Anschluss obiger Formel an die Beobachtungen benutzt werden soll.

Die Konzentrationen η (g-äquiv. / ccm) der gesättigten Lösungen ergaben sich aus diesen Grundwerten nach der einfachen Beziehung:

$$\eta = \frac{\varkappa}{\Lambda_{\infty A'} + \Lambda_{\infty K'}},$$

völligen Zerfall des gelösten Salzes vorausgesetzt. Diese Annahme war

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 236 (1894).

[2]) Kohlrausch u. Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte, Tab. 8a, 1898.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 63 (1888).

[4]) Z. f. Elektroch. **13**, 342 (1907).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 222 (1894).

zulässig bei den sehr schwerlöslichen Oxalaten des Cers, Lanthans, Praseodyms, Neodyms und Samariums. Bei den leichter löslichen Salzen, bei den Oxalaten des Yttriums, Ytterbiums und den Tartraten und Jodaten des Cers und Lanthans musste man die Abnahme der Leitfähigkeit mit wachsender Konzentration berücksichtigen. Hier führte eine Näherungsrechnung zum Ziel, die mit obiger Formel so lange durchgeführt wurde, bis die korrespondierenden Werte für η und $\Lambda_{A'} + \Lambda_{K'}$ konstant blieben. Als Grundlage für diese Näherungsrechnung dienten für die Kationen die eingangs abgeleiteten Interpolationsformeln (1) bis (7) über die Leitfähigkeit der Erdchloride, für die betreffenden Anionen die Angaben von Kohlrausch[1]) über deren Leitfähigkeitsabfall mit wachsender Konzentration, bzw. für das Tartration die von Formel (8) gelieferten Werte.

Das Schlussergebnis dieser Rechnungen findet sich in nachfolgender Tafel.

Bodenkörper	$\varkappa \cdot 10^6$ der gesättigten Lösung	Sättigungsgehalt von einem Liter in mg-Äquiv.	Sättigungsgehalt von einem Liter in mg	1 g Äquiv. ist gelöst in Litern v	Λ_v	Λ_∞	Dissociationsgrad $\Lambda_v / \Lambda_\infty \cdot 10^2$
Oxalate.							
$Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0·651	0·0045	0·41	222200	144·8	144·8	100
$La_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0·954	0·0068	0·62	147000	140·0	140·0	100
$Pr_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	1·165	0·0081	0·74	123500	144·1	144·1	100
$Nd_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0·765	0·0053	0·49	188700	143·8	143·8	100
$Sm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	0·820	0·0057	0·54	175500	144·4	144·4	100
$Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 9H_2O$	1·741	0·0135	1·00	74000	128·8	132·3	97
$Yb_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	4·853	0·0330	3·34	30310	146·8	153·1	96
Tartrate.							
$Ce_2(C_4H_4O_6)_3 \cdot 4^1/_2H_2O$	51·66	0·4143	50·01	2414	124·7	139·4	89
$La_2(C_4H_4O_6)_3 \cdot 3H_2O$	58·55	0·4900	58·80	2088	119·5	134·6	89
Jodate.							
$Ce(JO_3)_3 \cdot 2H_2O$	636·8	7·379	1636	135·6	86·1	111·8	77
$2La(JO_3)_3 \cdot 3H_2O$	692·6	8·456	1871	118·3	81·7	107·0	76

Bei den Jodaten des Cers und Lanthans fallen die Konzentrationen der gesättigten Lösungen noch in das Gebiet der sichern Messbarkeit auf chemischem Wege. Wir haben daher diese sehr wünschenswerte Kontrolle der elektrischen Bestimmungen ausgeführt.

[1]) Kohlrausch u. Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte, Tab. 8a, 1898.

Die betreffenden Salze blieben mit einem grössern Überschuss reinen Wassers in grossen, birnförmigen Kolben in einem Wasserbade, das durch einen Thermoregulator auf der konstanten Temperatur 25° ± 0·1° erhalten wurde, durch einen Motor jedesmal sechs Stunden lang in stark schaukelnder Bewegung. In je 100 ccm der überstehenden Lösung wurden die Erden als Oxalate gefällt, die Jodsäure durch Messung des von ihr aus angesäuerter Kaliumjodidlösung ausgeschiedenen Jods bestimmt.

Das Sättigungsgleichgewicht stellte sich insofern ziemlich langsam ein, als den Bodenkörpern, wie die analytische Verfolgung der Zusammensetzung der Schüttelflüssigkeiten ergab, zunächst noch hartnäckig freie Jodsäure anhaftete, die durch stets erneutes Ausschütteln entfernt werden musste. Nachdem das der Formel entsprechende Verhältnis zwischen Jodsäure und Erdmetall in der Lösung eingetreten war, gaben je zwei nacheinander hergestellte gesättigte Lösungen folgende Zahlen:

Cerojodat. 25·0°

Lösung a. 100 ccm gaben 0·0372 g CeO_2 = 0·0303 g Ce,
100 ccm brauchten 39·12 ccm 0·1-norm. Thiosulfat = 0·1141 g JO_3.
$JO_3 : Ce$ = 3·000 : 0·994.

Lösung b. 100 ccm gaben 0·0376 g CeO_2 = 0·0306 g Ce,
100 ccm brauchten 39·4 ccm 0·1-norm. Thiosulfat = 0·1149 g JO_3.
$JO_3 : Ce$ = 3·000 : 0·997.

Lanthanjodat. 25·0°.

Lösung a. 100 ccm gaben 0·0404 g La_2O_3 = 0·0345 g La,
100 ccm brauchten 44·93 ccm 0·1-norm. Thiosulfat = 0·1310 g JO_3.
$JO_3 : La$ = 3·000 : 0·994.

Lösung b. 100 ccm gaben 0·0412 g La_2O_3 = 0·0351 g La,
100 ccm brauchten 45·57 ccm 0·1-norm. Thiosulfat = 0·1329 g JO_3.
$JO_3 : La$ = 3·000 : 0·999.

Diese Zahlen zeigen zunächst wiederum das Ausbleiben jeder Hydrolyse.

Berechnet man die Menge der gelösten Jodate aus den Jodsäurewerten, die wegen der nicht absoluten Unlöslichkeit der Erdoxalate sicher verlässlicher sind als die Wägezahlen für die Oxyde, so findet man aus den Ergebnissen des letzten Ausschüttelns:

Gefunden in 100 ccm bei 25·0° gesättigter Lösung.

	auf chemischem Wege	aus der Leitfähigkeit
Cerojodat $Ce(JO_3)_3$	0·1456 g	0·1636 g
Lanthanjodat $La(JO_3)_3$	0·1681 g	0·1871 g

Die Übereinstimmung ist nicht vollständig, aber doch recht befriedigend, wenn man berücksichtigt, dass die an den Jodaten ausgeführ-

ten Leitfähigkeitsmessungen sich immerhin auf relativ konzentrierte Lösungen beziehen ($v = 136$, bzw. 118). Mit wachsender Konzentration der Lösung steigen aber die Unsicherheiten der Berechnungsgrundlagen bedeutend an. Bei den verdünntern Salzlösungen, den Tartraten und Oxalaten, deren Konzentrationen auf chemischem Wege nicht mehr kontrollierbar sind, werden die elektrisch gefundenen Löslichkeitswerte der wirklichen Löslichkeit sicher viel näher kommen. Es scheint danach, dass die von Kohlrausch aus Lösungen einwertiger Ionen abgeleiteten Erfahrungen sich hinsichtlich der vorliegenden Frage auch auf dreiwertige Ionen, in gewissen Grenzen wenigstens, übertragen lassen.

Bonn, chemisches Institut der Universität.

Zur Abwehr.

Von

Dr. Jean Billiter.

(Eingegangen am 8. 5. 09.)

Vor längerer Zeit hat Herr Palmaer meine Arbeiten in dieser Zeitschrift einer unschönen und ungewöhnlich scharfen Kritik unterworfen[1]). Da sich seine Kritik zum grössten Teile gegen meine Versuchsresultate richtete, wollte ich erst das Ergebnis einer Nachprüfung derselben durch Dritte abwarten.

Nun haben die Herren Freundlich und Mäkelt die wichtigsten meiner Experimente wiederholt und haben meine Beobachtungen bestätigt[2]). Dem wichtigsten Teile der Angriffe Herrn Palmaers wird dadurch die Spitze geboten.

Herr Palmaer deduziert aber auch, dass einige meiner Resultate unrichtig sein müssen. So berechnet er, um ein Beispiel herauszugreifen, dass ich unmöglich ein Kupferpotential von 0·16 Volt erhalten haben könnte, weil die Lösung dann an $Cu^{\cdot\cdot}$ 2500-norm. hätte sein müssen. Er vergisst, dass in heisser, überaus gesättigter Kupfernitratlösung (richtiger in wasserhaltiger, dickflüssiger Schmelze) eine solche Berechnung unzulässig ist, weil das Lösungsmedium ein anderes ist. Von solchen Irrtümern strotzt seine Abhandlung, kein Wunder, wenn man über Sachen schreibt, ohne ein Experiment angestellt zu haben.

Durch den Wunsch, meine Versuchsergebnisse zu annullieren, lässt er sich aber, und dies ist noch bedenklicher, dazu hinreissen, meinen Text zu entstellen (das Motiv ist mir unklar; denn Herrn Palmaers eigene Versuche sagen nicht das Geringste über die Lage des absoluten Nullpotentials[3]) aus).

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **59**, 121 (1907).

[2]) Zeitschr. f. Elektroch. **15**, 161 (1909).

[3]) Herr Palmaer hat sich nur bemüht, das Potential der Tropfelektrode mit einer ganz überflüssigen Genauigkeit zu messen, ohne auf seine Bedeutung einzugehen. Dass solche Genauigkeit ganz überflüssig war, dass die Übereinstimmung der einzelnen Resultate Herrn Palmaers auf 0·0003 Volt eine höchstens zufällige war, haben neuerdings sorgfältige Messungen von Smith und Mors (Phil. Mag. [4] **15**, 478) dargetan, diese finden, dass diese Potentiale um 0·26 Volt schwanken!!

So nennt er meine Feststellung, dass das Vordringen eines Quecksilbermeniskus in die Spitze einer Oberflächenverkleinerung entspreche, eine sehr gewagte Behauptung! Als hätte ich dies nicht durch Experimente nachgewiesen, die an gleicher Stelle beschrieben, aber von P. verschwiegen werden.

An anderer Stelle legt er mir bei Besprechung meiner Ausführungen die Absurdität in den Mund, ich hätte behauptet, dass die Tropfelektrode Überschüsse an freier Elektrizität erzeugt, die zu Potentialdifferenzen von mehrern Millionen Volt und zu Blitzschlägen (sic!) Anlass geben müssten.

Schlägt man die Stelle meiner Abhandlung auf, aus der Herr Palmaer dies lesen will, so findet man im unmittelbar darauf folgenden Absatz die Erläuterung, dass es sich nur um minimalste Mengen freier Elektrizität handeln kann!

Wenn solche Missverständnisse unbeabsichtigte sein sollten, werfen sie kein gutes Licht auf das Auffassungsvermögen Herrn Palmaers, sie kommen aber in der angezogenen Abhandlung zu Dutzenden vor.

So wird es u. a. noch wahrscheinlich zu machen gesucht, dass ich dem Quecksilber wegen seiner starken Oberflächenkrümmung ein um Dezivolts unedleres Potential zuschreibe, was natürlich abermals absurd wäre. Zu derselben Stelle meiner Abhandlung bemerkt z. B. Le Blanc in seinem Lehrbuche der Elektrochemie (4. Aufl. S. 223): „Ferner wird von Billiter neben andern Einwänden darauf aufmerksam gemacht, dass doch die Lösungstension des Quecksilbers nicht als konstant, sondern als wachsend mit Zunahme der Oberflächenspannung angesehen werden müsse“[1]).

Ich führe dies nur an, um nachzuweisen, dass andere anderes aus meinem Texte herauslesen, wie Herr Palmaer.

Diese herausgegriffenen Beispiele dürften genügen, die Art der Polemik Herrn Palmaers zu charakterisieren, auf solche Polemik im einzelnen zu antworten, hiesse Don Quixote[2]) nacheifern.

---

[1]) Neuerdings habe ich (Zeitschr. f. Elektroch. **14**, 624) noch andere Gründe für die Abweichungen gefunden.

[2]) Vgl. Kapitel XIII.

Über die Auflösung feinster organischer Strukturen durch Mikrophotographie mit ultraviolettem Licht.

Von

Dr. W. Stempell,

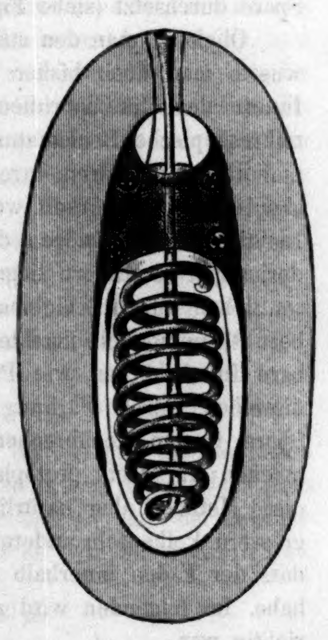
a. o. Professor der Zoologie an der Universität Münster i. W.

(Mit 1 Textfigur und Tafel I.)

(Eingegangen am 24. 3. 09.)

Bei meinen Untersuchungen über den Bau und den Lebenszyklus der Mikrosporidien[1]) bin ich in neuerer Zeit durch Beobachtung und Rechnung zur Erkenntnis von Strukturen gekommen, deren Feinheit alles bisher Bekannte weit überwiegt, und die deshalb ein physikalisches Interesse beanspruchen dürften.

Es handelt sich um die Struktur der Sporen dieser kleinsten tierischen Schmarotzer. Nehmen wir als Beispiel die Spore des in der Seidenraupe als gefürchteter Schmarotzer lebenden *Nosema bombycis* Naegeli, so finden wir folgenden Bau (siehe Textfigur). Eine ziemlich dicke, eiförmige Hülle umschliesst einen Hohlraum, der nur etwa zu $^1/_3$ von einem im reifen Zustande vierkernigen, ringförmigen Protoplasmakörper, zu $^2/_3$ dagegen von dem sogenannten Polfaden eingenommen wird[2]). Dieser Faden wird immer dann, wenn die Spore mit verunreinigtem Futter in den



Figur. Schema des Baues einer Spore von *Nosema bombycis* (20000 : 1).

[1]) Zool. Anz., **24**, (1901); Zool. Jahrb. (Anat. Ontog.), **16**, (1902); Zool. Anz., **27**, (1904); Arch. f. Protistenkunde, **4**, (1904); Sitzungsber. med. naturwiss. Ges. Münster i. W. (1907); Zool. Anz., **34**, (1909), sowie eine demnächst im Arch. f. Protistenkunde erscheinende Arbeit über Nosema bombycis.

[2]) Auf eine genaue Beschreibung der Spore kann hier natürlich nicht einge-

Darmkanal einer gesunden Raupe gelangt, unter der Einwirkung der Darmsäfte nach aussen hervorgeschnellt, bleibt aber zunächst an der Spore hängen, da er mit seinem Ende an dem einen Pol der Spore befestigt ist. Wie die Untersuchung ähnlicher, aber grösserer Polfäden der naheverwandten Myxosporidien und der sogenannten Nesselfäden der Cnidarier einwandfrei gezeigt hat[1]), und wie auch viele an den Mikrosporidiensporen selbst gemachte Beobachtungen ergeben haben, sind nun die Polfäden in Wahrheit keine Fäden, sondern feine Röhren, und die Ausschnellung beruht darauf, dass die Röhre durch einen im Innern der Sporenhülle entstehenden Druck — im vorliegenden Fall ist es vermutlich ein osmotischer — wie ein Handschuhfinger nach aussen umgestülpt wird, wobei sie eine feine Öffnung passiert, welche an ihrer Befestigungsstelle die Wandung der Spore durchsetzt (siehe Fig. 1 der Tafel).

Obgleich man den ausgestülpten Faden schon häufig gesehen hatte, wusste man doch bisher nicht genau, in welcher Weise derselbe im Innern der Mikrosporidienspore gelagert ist; denn durch gewöhnliche mikroskopische Beobachtung liess sich dies nicht feststellen, weil einmal diese Strukturen durch ihre Feinheit meist die Grenze der mikroskopischen Sichtbarkeit weit überschritten, und ausserdem das starke Lichtbrechungsvermögen der Sporenhülle überhaupt eine Beobachtung derjenigen im Innern liegenden Strukturen, deren Sichtbarkeit im wesentlichen nur auf kleinen Unterschieden im Lichtbrechungsvermögen beruht, unmöglich machte. Soweit es sich dabei um künstlich färbbare Inhaltskörper, wie Protoplasma und Kerne handelte, konnte man dieselben durch Färbung und nachherige Überführung der ganzen Spore in ein hochbrechendes Medium der Untersuchung zugänglich machen; für nicht protoplasmatische Strukturen, wie den Polfaden, war diese Methode aber natürlich nicht verwendbar. Nun war nach den an grössern Polkapseln anderer Tiere gemachten Feststellungen anzunehmen, dass der Faden innerhalb der Spore die Gestalt einer Schraubenspirale habe. Im folgenden wird zunächst gezeigt werden, dass diese Annahme richtig war.

---

gangen werden, da das ausserhalb des Rahmens dieser Arbeit liegen würde; es sei nur zum leichtern Verständnis der obigen Figur bemerkt, dass die ringförmige Protoplasmamasse in der Mitte von dem Polfaden und der diesen noch umhüllenden Kapsel durchbohrt wird, und dass ausser den vier Kernen des eigentlichen Sporenprotoplasmas noch zwei Schalenkerne und ein Polkapselkern vorhanden sind.

[1]) Vgl. z. B. die Angaben Thélohans (Recherches sur les Myxosporidies in: Bull. scientif. France Belg. Tome 26, 1895, S. 266, Fig. 61).

Die eiförmigen Sporen von *Nosema bombycis* messen 4 μ im grössten und 2 μ im kleinsten Durchmesser. Da ihre Schale etwa 0·5 μ dick ist, so hat der von dieser umschlossene Innenraum also eine Länge von 3 μ und eine Breite von 1 μ. Etwa $^1/_3$ dieses Raumes werden, wie bemerkt, von dem ringförmigen Protoplasmakörper eingenommen, und es verbleibt daher für den eingerollten Polfaden bestenfalls ein Raum von 2 μ Länge und 1 μ Querdurchmesser. Der ausgestülpte Polfaden hat bei vorliegender Art eine Länge von 34 μ. Nehmen wir nun nach Analogie bekannter grösserer Nesselkapseln anderer Tiere zunächst einmal an, der Polfaden verliefe von seiner Befestigungsstelle erst bis zur entgegengesetzten Wand des Innenraumes geradlinig, und sein übriger Teil wäre dann um diesen Anfangsteil als Achse regelmässig spiralig nach vorn hin und unter Ausnutzung des ganzen verfügbaren Raumes aufgerollt (siehe Fig. 1 der Tafel). In diesem Fall wären etwa 30 μ des Fadens in Spiraltouren verlegt, deren Durchmesser höchstens 1 μ betrüge, und deren Umfang 3 μ wenig übersteigen würde, und es würden folglich, im ganzen höchstens 10 Windungen in dem betreffenden Raume liegen. Da die Dicke des Polfadens annähernd auf 0·1 μ zu schätzen ist, so würden die zwischen den einzelnen Windungen gelegenen Räume also dieselbe Grösse haben.

Es fragt sich nun, ob periodische Strukturen von derartiger Feinheit der Elemente mittels des Mikroskopes noch sichtbar gemacht werden können. Für den kleinsten Abstand zweier Punkte, der noch mikroskopisch abgebildet werden kann, gilt bekanntlich die Formel:

$$e = \frac{\lambda}{a},$$

in welcher e den gesuchten Abstand, λ die Wellenlänge des benutzten Lichtes und a die numerische Apertur des benutzten Objektivsystemes bedeutet. Liegt das Objekt in Luft, und beobachtet man bei gewöhnlichem, weissem Licht mittels eines Objektives von der Apertur 1·40, so ergibt sich für:

$$e = \frac{0{\cdot}550\,\mu}{1{\cdot}40} = 0{\cdot}39\,\mu.$$

Diesen Wert kann man einmal dadurch um die Hälfte verkleinern, dass man äusserst schiefes Licht anwendet, da dann die Formel:

$$e = \frac{\lambda}{2a}$$

gilt, also $e = 0{\cdot}19\,\mu$ gross wird. Ferner kann man aber auch die Wellenlänge des benutzten Lichtes verringern, indem man das Objekt nicht in Luft, sondern in einer Flüssigkeit von möglichst hohem Brechungs-

exponenten untersucht. Allerdings darf man im vorliegenden Fall bei der Wahl des Brechungsexponenten über eine bestimmte Grenze nicht hinausgehen, da die in Frage stehenden Strukturen natürlich unsichtbar werden, wenn der Brechungsexponent des Mediums sich ihrem eigenen allzusehr nähert. Ich habe gefunden, dass verdünnte Salpetersäure von einem ungefähren Brechungsexponenten von 1·4 im vorliegenden Fall als Einschlussmittel besonders geeignet ist, da sie den angezogenen optischen Anforderungen genügt und ausserdem die schätzenswerte Eigenschaft besitzt, die Sporenhülle an sich etwas aufzuhellen. Untersuchen wir die Sporen in Salpetersäure bei äusserst schiefem Licht mit einem System von 1·40 numerischer Apertur, so erniedrigt sich der Wert für e schon auf etwa 0·14 μ. Wie man sieht, bleibt diese Zahl aber immer noch grösser als der gesuchte Abstand, und der Versuch lehrt auch in der Tat, dass jene Spiralstruktur innerhalb der Spore mit diesen Mitteln nicht klar aufgelöst werden kann. Allerdings ist es bei sorgfältigster Ausnutzung aller Vorteile, und wenn das schiefe Licht parallel zur Sporenlängsachse, also senkrecht zu der aufzulösenden Differenzierung einfällt, gerade noch möglich, eine schattenhafte Querstreifung der Spore zu erkennen — oder besser zu ahnen.

Um überhaupt weiter zu kommen, blieb nur übrig, Licht von noch geringerer Wellenlänge anzuwenden, und dazu bot der von A. Köhler[1]) angegebene Apparat für Mikrophotographie mittels ultravioletten Lichtes die weitgehendsten Möglichkeiten. Denn wenn man die Kadmiumlinie von 275 $\mu\mu$ Wellenlänge als Lichtquelle, Salpetersäure oder eine gleich brechende Flüssigkeit als Einschlussmittel, den Zeissschen Monochromaten (1·7 mm) von der Apertur 1·25 als Objektiv benutzt und obendrein äusserst schiefes Licht anwendet, so ergibt sich für:

$$e = \frac{0{\cdot}196\,\mu}{2{\cdot}50} = 0{\cdot}078\,\mu,$$

also eine Grösse, die sogar noch etwas kleiner ist als die geforderte.

Die praktische Ausführung des Versuches stösst allerdings auf recht erhebliche technische Schwierigkeiten. Zunächst kam es darauf an, die bei objektiver Beobachtung nicht allzu störende, aber für eine mikrophotographische Aufnahme natürlich verhängnisvolle Molekularbewegung der Sporen zu beseitigen. Es gelang dies relativ leicht, wenn mit den Sporen nur so wenig Untersuchungsflüssigkeit unter das Deckglas gebracht wurde, dass sie den Raum zwischen diesem und dem

[1]) **Mikrophotographische Untersuchungen mit ultraviolettem Licht, Zeitschr. f. wiss. Mikroskopie 21, S. 129—165, 273—304.**

Quarzobjektträger nicht auszufüllen imstande war: wenn man dann auf das ohnehin schon fest anliegende Deckglas noch einen Druck ausübte, so konnte man sicher sein, dass alle Sporen vollkommen festgelegt waren. Um eventuell aufgelöste Strukturen möglichst deutlich zu machen, musste die stärkste zur Verfügung stehende Okularvergrösserung (Quarzokular 20) und eine optische Kameralänge von 31 cm angewendet werden, was eine Gesamtvergrösserung von 3600 : 1 ergab.

Zunächst machte ich Aufnahmen mit geradem Licht. Da es aber im vorliegenden Fall auf Abbildung von Einzelheiten ankam, welche sich nicht durch ihre Färbung, sondern nur durch abweichendes Lichtbrechungsvermögen von ihrer Umgebung abheben, so konnte bei dieser Anordnung die Apertur des Systems nicht vollkommen ausgenutzt werden, und es musste die Blende des Quarzkondensors bis auf 3 mm zugezogen werden. Dadurch wurde leider einerseits die Auflösungsfähigkeit des Objektivsystemes stark herabgesetzt und auch die Helligkeit des Bildes auf der Fluoreszenzscheibe des Suchers so erheblich beeinträchtigt, dass eine subjektive Scharfeinstellung mit Okular 20 nicht mehr möglich war, und die beste Abbildung nur durch zahlreiche Serienaufnahmen ermittelt werden konnte; anderseits aber hatten die so erhaltenen Aufnahmen vor den weiter unten zu beschreibenden den Vorzug grösserer Tiefe. Immerhin gelang es in allen denjenigen Fällen, wo die Längsachse der Sporen nicht genau in der Objektebene lag, sondern etwas schräg gegen dieselbe geneigt war, wo also gewissermassen schiefe Beleuchtung stattfand, eine schematische Wiedergabe der Polfadenspirale zu erhalten. Dieselbe entsprach, wie das ja auch von vornherein zu erwarten war, noch nicht allen Anforderungen, aber sie zeigte wegen der grössern Tiefe der Abbildung gerade etwas, was den weiter unten zu beschreibenden Aufnahmen fehlte, nämlich den in der Achse der Spirale verlaufenden Basalteil des Fadens ziemlich deutlich (Fig. 2 der Tafel).

Nunmehr ging ich zu äusserst schiefer Beleuchtung über, indem ich gleichzeitig die Apertur des vierfachen Quarzkondensors dadurch vollkommen ausnutzte, dass ich dessen Frontlinse und den Objektträger durch einen Tropfen des auch als Immersionsflüssigkeit verwendeten Glycerins ($n_D = 1{\cdot}448$) verband. Als Einschlussmittel diente auch hier verdünnte Salpetersäure von annähernd gleichem Brechungsexponenten. Um die Sporen leichter so orientieren zu können, dass das schiefe Licht parallel zu ihrer Längsachse einfiel, wurde eine minimale Seitenverschiebung des fest angedrückten Deckglases vorgenommen; es drehten sich dann die Sporen meist so, dass viele von ihnen die gleiche Lage

einnahmen, und diese konnte durch irgend ein Zeichen auf dem Objektträger makroskopisch sichtbar gemacht werden. Dementsprechend wurde dann die Blende des Quarzkondensors exzentrisch verschoben. Da die von der Firma Zeiss gelieferte Ausführung des Köhlerschen Apparates leider keine Vorrichtung dafür besitzt, stellte ich mir selbst aus schwarzem Karton eine Blende her, deren 4 mm messende Öffnung so weit exzentrisch gelegen war, dass sie über der geöffneten Irisblende des Quarzkondensors eingelegt, mit ihrem Aussenrand gerade den Rand der grossen Öffnung berührte, also die volle Apertur des Kondensors auszunützen gestattete. Natürlich steigerten sich bei dem unvermeidlichen Lichtverlust die Schwierigkeiten der Einstellung in recht unangenehmer Weise. Ich half mir dadurch, dass ich zunächst mit Benutzung des Quarzokulars 5 annähernd einzustellen versuchte, dann das Okular 5 gegen Nr. 20 vertauschte und nun so viele Serienaufnahmen machte, bis sich scharfe Abbildung ergab. Die Schwierigkeiten werden noch dadurch vermehrt, dass die benutzte Monochromat-Glycerin-Immersion (1·7) sehr empfindlich ist; die überhalbkugelige Frontlinse, welche zur Erzielung einer grösstmöglichen Apertur nur am untersten Rand von der Fassung berührt werden darf, springt nämlich sehr leicht heraus, wenn man mit dem Objektiv auf das Deckglas stösst — was bei einem so schwierigen Einstellverfahren auch geübten Mikroskopikern sehr leicht passieren kann[1]).

Alle diese Schwierigkeiten machten eine sehr grosse Anzahl — etwa 150 — vergeblicher Aufnahmen nötig; aber schliesslich wurde die aufgewendete Mühe doch reichlich belohnt. Es gelang nämlich in der Tat, eine einwandfreie Wiedergabe des eingerollten Polfadens, und zwar gleichzeitig an drei gleichgerichteten Sporen eines Gesichtsfeldes zu erzielen (Figg. 3—6 der Tafel). Bei der am besten gelungenen Aufnahme (Figg. 3, 4 unten links) kann man sogar die einzelnen Windungen und Zwischenräume annähernd messen und zählen, und die Ergebnisse entsprechen genau der oben angestellten theoretischen Berechnung[2]). Auf dem 3600 fach vergrösserten Mikrophotogramm umfasst nämlich der von dem eingerollten Polfaden eingenommene Raum 8 × 4 mm, entspricht also einem wirklichen Raum von ca. 2 × 1 μ. Es liegen in ihm etwa 19 grösstenteils deutlich sichtbare, abwechselnd weiss und schwarz

[1]) Ich will nicht unterlassen, der Firma Zeiss, welche mir diesen Schaden schon zweimal kostenlos repariert hat, auch an dieser Stelle für ihr freundliches Entgegenkommen bestens zu danken.

[2]) Leider gibt die etwas grobkörnige Lichtdruckreproduktion die Einzelheiten nicht so gut wieder, wie sie auf dem Original zu sehen sind.

erscheinende Querlinien, welche die 10 Umgänge der Polfadenspirale und die Intervalle zwischen diesen Umgängen darstellen, und deren jede auf dem Photogramm etwa 0·4 mm breit ist, also in Wirklichkeit etwa 0·1 μ misst — wie angenommen.

Von allgemeinerem Interesse an der obigen Feststellung ist die Tatsache, dass innerhalb eines so winzigen organischen Gebildes, wie es die Mikrosporidienspore ist, nicht nur ein Protoplasmakörper mit vier Kernen, sondern obendrein noch eine so komplizierte Struktur wie der in vielen Windungen aufgerollte Polfaden gefunden wird. Um wie minutiöse Bildungen es sich hier handelt, wird besonders deutlich, wenn man bedenkt, dass dieser höchstens 0·1 μ dicke „Polfaden" ja, wie oben auseinandergesetzt, in Wahrheit eine Röhre ist, deren Wände, selbst wenn man das Lumen gleich 0 setzt, doch höchstens eine Dicke von 0·05 μ besitzen können!

Ein glückliches Zusammentreffen günstiger Umstände gibt uns nun aber die Möglichkeit, an der Hand dieses Beispiels noch ein grosses Stück weiter in das Gebiet des Kleinsten vorzudringen. Es ist nämlich den Spezialforschern schon seit längerer Zeit bekannt, dass es Mikrosporidien gibt, deren Sporen noch erheblich kleiner sind als die von *Nosema bombycis,* und erst kürzlich hat Pérez[1]) unter dem Namen *Nosema pulvis* ein Mikrosporid beschrieben, dessen Sporen, wie er sagt, „ovoides de 1 μ sur 1 μ 25" sind. Es ist nicht daran zu zweifeln, dass diese Sporen im wesentlichen dieselbe Struktur besitzen wie die oben beschriebenen, da man bei allen bisher genauer untersuchten Mikrosporidien den Polfaden wenigstens in ausgestülptem Zustand gefunden hat; ja, wir werden sogar mit sehr grosser Wahrscheinlichkeit annehmen dürfen, dass das Grössenverhältnis von Polfaden und Spore bei der Pérezschen Art ungefähr dasselbe ist wie bei *Nosema bombycis,* da jene nach den Angaben von Pérez in ihrer ganzen sonstigen Morphologie und Entwicklungsweise dieser sehr nahe steht. Da die Sporen von *Nosema pulvis* nun nur etwa $^1/_3$ so gross sind wie die von *Nosema bombycis,* so kann nach dem Gesagten ihr Polfaden auch nur $^1/_3$ so dick sein wie der von Nosema bombycis, also höchstens 0·03 μ im Querschnitt messen, und die Wandstärke dieses winzigen Rohres kann 0·015 μ nicht übersteigen!

Dass es sich hier nicht etwa um Phantasiezahlen handelt, sondern dass es derartige Strukturen sicher gibt, ja dass wahrscheinlich noch viel feinere existieren, zeigt auch folgende Überlegung. Ich habe vor

---

[1]) Sur une nouvelle Glugéidée, parasite du Carcinus maenas. Compt. rend. Soc. Biol. 58, S. 146 (1905).

einiger Zeit den Entwicklungszyklus einer Mikrosporidie, *Glugea anomala,* beschrieben[1]) deren $6 \times 2\,\mu$ grosse Sporen einen Polfaden von der ungeheuerlichen Länge von $150\,\mu$ hervortreten lassen. Wie manche schon an dieser Form angestellte Beobachtungen zeigen, ist der Polfaden vor dem Ausschnellen auch hier in ähnlicher Weise wie bei *Nosema bombycis* spiralig aufgerollt, und zwar liegt er in einem Raum, dessen Durchmesser die Dimensionen $3{\cdot}4 \times 1\,\mu$ nicht weit übersteigen dürfte. Nehmen wir nun einmal der Sicherheit halber an, es befänden sich zwischen den 50 Umgängen, welche diese Spirale ja in dem zur Verfügung stehenden Raum machen muss, keine Zwischenräume, so kann der Durchmesser des Fadens doch auf keinen Fall mehr wie $0{\cdot}068\,\mu$ und seine Wandstärke mehr wie $0{\cdot}034\,\mu$ betragen — also auch viel weniger als für *Nosema bombycis* festgestellt war. Noch einen Schritt weiter! Der schon erwähnte Pérez hat neuerdings unter dem Namen *Glugea Stempelli* ein Mikrosporid beschrieben[2]), das jener *Glugea anomala* verwandtschaftlich sehr nahe steht, dessen Sporen aber nur $1{\cdot}5\,\mu$, also nur $^1/_4$ so gross sein sollen wie die von *Glugea anomala.* Wir müssten also ceteris paribus hier den Polfadendurchmesser $< 0{\cdot}017$ und die Wandstärke $< 0{\cdot}008\,\mu$ $(= 8\,\mu\mu)$ annehmen!

Der Nachweis so winziger organischer Strukturen hat ein biologisches und ein physikalisch-chemisches Interesse. Ein biologisches insofern, als danach die Frage, ob Organismen von solcher Kleinheit existieren, dass wir sie selbst mit unsern modernsten optischen Hilfsmitteln überhaupt nicht wahrnehmen können, ziemlich sicher im bejahenden Sinne beantwortet werden muss. So würde auch verständlich werden, dass bei manchen Infektionskrankheiten der optische Nachweis des Erregers zurzeit noch nicht geglückt ist. Aber auch für die Zwecke der physikalischen Chemie könnten obige Feststellungen einige Anhaltspunkte liefern. Denn mit den kleinsten der oben mitgeteilten Zahlen nähern wir uns bereits den hypothetischen Dimensionen der Moleküle, ja erreichen fast diejenige, welche Lobry de Bruyn für die lösliche Stärke angegeben hat $(5\,\mu\mu)$[3]), und erreichen auch die Grösse der kleinsten ultramikroskopisch sichtbaren Goldteilchen[3]). Da wir es bei dem Polfaden mit einem Protein von chitinähnlicher Beschaffenheit zu tun haben, so drängt sich unwillkürlich die Frage nach der Grösse des Eiweissmoleküls auf. Es ist natürlich nicht anzunehmen, dass die

[1]) Über Nosema anomalum Monz. im Arch. f. Protistenkunde 4 (1904).

[2]) Sur une Glugea nouvelle parasite de Balanus amaryllis in Compt. rend. Biol. 58, S. 150 (1905).

[3]) Zitiert nach Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide 1905.

Wand jener kleinsten Polfadenschläuche nur aus einer einzigen Lage von Eiweissmolekülen besteht, vielmehr müssten wir im Minimum wohl drei Lagen, nämlich zwei Oberflächenlagen und eine Mittelschicht annehmen, und es würde also in diesem Fall für das einzelne Proteinmolekül höchstens ein Platz von 2·6 $\mu\mu$ übrig bleiben.

Wir mir Herr Kollege Dr. A. Thiel auf Befragen in freundlichster Weise mitteilte, würde man, wenn man den Durchmesser eines kugelförmigen Eiweissmoleküls zu 2·5 $\mu\mu$ annimmt und das Volumengewicht = 1 setzt, das Molekulargewicht des Eiweisses auf 500000 zu schätzen haben. Diese Zahl würde also nach dem Gesagten für das vorliegende Protein den grösstmöglichen Wert darstellen. Da aber kaum anzunehmen ist, dass die hier betrachteten Strukturen schon die feinsten, überhaupt vorkommenden organischen Differenzierungen sind, so wird man wohl nicht fehlgehen, wenn man jenes Molekulargewicht und damit auch den Durchmesser des Eiweissmoleküls erheblich niedriger ansetzt.

Über den Einfluss des Druckes auf das elektrolytische Leitvermögen von Lösungen.

Von

Friedrich Körber.

(Mit 13 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 4. 09.)

Historische Einleitung.

Die Frage nach dem Einfluss des Druckes auf das elektrolytische Leitvermögen von Lösungen ist schon mehrmals Gegenstand experimenteller Untersuchungen und theoretischer Betrachtungen gewesen.

Die ältesten Versuche auf diesem Gebiete sind 1827 von Colladon und Sturm[1]) bei Gelegenheit ihrer Mitteilungen über die Kompression von Flüssigkeiten veröffentlicht worden. Die Verfasser arbeiteten mit Drucken bis zu 30 Atm. Die Messungen wurden mit Gleichstrom ausgeführt; auf die Polarisation ist somit keine Rücksicht genommen worden. Es wurden untersucht reines destilliertes Wasser, eine konzentrierte Ammoniaklösung und eine Lösung von Salpetersäure. Während die ersten beiden Flüssigkeiten keine merkliche Änderung des Widerstandes bei der Drucksteigerung auf 30 Atm. zeigten, fanden die Autoren bei der Salpetersäure eine schwache Zunahme des Widerstandes bei steigendem Druck, während man jetzt weiss, dass der Druck den Widerstand verringert. Als Grund für die Abnahme der Leitfähigkeit nahmen die Verfasser an, dass der Druck der Zerlegung der Salpetersäure einen Widerstand entgegensetzt.

50 Jahre später nahm dann Herwig[2]) Versuche über den Druckeinfluss auf die Widerstände einiger verdünnter Silbernitrat- und Kupfersulfatlösungen und von reinem Wasser vor. Bei 18 Atm., dem höchsten mit seinem Apparate zu erreichenden Druck, fand er keine bemerkenswerte Verschiedenheit der Leitfähigkeit der Lösung von ihrer Leitfähigkeit bei Atmosphärendruck. Er bestimmte den Widerstand teils mit Wechselstrom, teils mit Gleichstrom.

[1]) Ann. Chim. Phys. **36**, 231 (1827).

[2]) Pogg. Ann. **160**, 110 (1877).

Erst die Versuche Finks[1]), der auf Veranlassung Röntgens das Leitvermögen bis zu 500 Atm. untersuchte, zeigten, dass der Druck eine recht erhebliche Änderung des Widerstandes der Elektrolyte bewirkt. Bei den von ihm untersuchten Lösungen von Salzsäure, Zinksulfat und Chlornatrium zeigten sich mit wenigen Ausnahmen für sehr hohe Konzentrationen beträchtliche Abnahmen des Widerstandes. Es ergab sich, dass diese Abnahme des Widerstandes mit steigender Temperatur kleiner wurde, ebenso mit zunehmender Konzentration. Da Fink nur konzentriertere Lösungen untersuchte, fand er entsprechend verwickelte Verhältnisse.

Fanjung[2]) setzte dann die Resultate Finks in Beziehung zu den von Cohen[3]) bestimmten Viskositätsänderungen von Wasser und Kochsalzlösungen bei Drucksteigerung; er fand einen ausgesprochenen Parallelismus in der Druckbeeinflussung von Fluidität und Ionenreibung. Er selbst untersuchte bis zu Drucken von 260 Atm. schwache organische Säuren, in denen ein starker Einfluss des Druckes auf den Dissociationsgrad zu erwarten war. Auch für einige Lösungen von Salzsäure, Chlornatrium und einer Reihe Natriumsalze organischer Säuren bestimmte er den Druckeinfluss auf das Leitvermögen. Alle Elektrolyte untersuchte er in verdünnten Lösungen. Aus seinen Resultaten zog er Folgerungen über die Dissociationskonstanten der schwachen Säuren unter Druck und über die Volumenänderungen bei der Dissociation.

Im Jahre 1893 erschien eine Arbeit von Röntgen[4]) mit wertvollen Versuchsresultaten über die Abhängigkeit des Druckeinflusses auf das Leitvermögen von der Konzentration für 500 Atm. Der Verfasser untersuchte eine Reihe Elektrolyte mit sehr verschiedenen Werten der Dissociationskonstanten. Das wichtigste Ergebnis dieser Arbeit ist, dass die Isobaren des Druckeinflusses in Abhängigkeit von der Konzentration für alle untersuchten Elektrolyte auf einen gemeinsamen Ursprungspunkt auf der Achse der Leitfähigkeitsänderungen hinzeigen, der bestimmt ist durch die Summe des Druckeinflusses auf die Viskosität und auf das Volumen des reinen Wassers.

Zwei Jahre später gab Tammann[5]) eine Reihe wichtiger theoretischer Deutungen der bis dahin bekannten Versuchsresultate.

---

[1]) Wied. Ann. **26**, 481—517 (1885).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **14**, 673 (1894).
[3]) Wied. Ann. **45**, 666 (1892).
[4]) Nachrichten d. K. Ges. zu Göttingen 1893, 509.
[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **17**, 725 (1895).

Im Jahre 1897 erschien dann eine Arbeit von Lussana[1]) mit zahlreichen Resultaten über die Abhängigkeit des Leitvermögens vom Druck und von der Temperatur. Lussana untersuchte den Einfluss des Druckes auf das Leitvermögen verschiedener Chloride bis zu 1000 Atm. im Temperaturintervall von 5 — 60°.

Im folgenden Jahre veröffentlichten Bogojawlenski und Tammann[2]) die Ergebnisse eines eingehenden Studiums stark verdünnter Lösungen von Elektrolyten. Die Arbeit zeigt vor allem, dass infolge des Eigenleitvermögens des Wassers der von Röntgen für unendliche Verdünnung angegebene Grenzwert nicht erreicht wird; die Isobaren müssen sich einem Punkte nähern, der bestimmt ist durch den Druckeinfluss auf das Leitvermögen des reinen Wassers. Ausserdem enthält die Arbeit noch einige Betrachtungen über den Druckeinfluss auf den Dissociationsgrad und Vergleiche zwischen theoretischen Folgerungen und Versuchsergebnissen.

Die letzte Arbeit, die sich in der Literatur über den Druckeinfluss auf das Leitvermögen findet, ist eine Arbeit von Tammann[3]). Der Verfasser hat den Druckeinfluss auf das Leitvermögen einer Chlornatrium- und einer Essigsäurelösung bis zu 4000 kg/qcm bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Als wichtigstes Resultat findet er, dass in einer wässerigen Kochsalzlösung die Ionenreibung durch den Druck in der gleichen Weise geändert wird, wie die Viskosität des Wassers. Sodann enthält die Arbeit noch einen Vergleich der aus dem Druckeinfluss auf das Leitvermögen berechneten und der von Cohen experimentell bestimmten Werte für die Zähigkeit von Chlornatriumlösungen. Die berechneten und die experimentell gefundenen Werte zeigen bis zu mässigen Konzentrationen eine befriedigende Übereinstimmung. Dann sind noch miteinander verglichen die aus den Leitfähigkeitsmessungen abgeleiteten Werte für den Druckeinfluss auf die Dissociation der Essigsäure mit Werten, die nach der Formel Plancks für die Abhängigkeit der Dissociationskonstanten vom Druck berechnet sind. Die Resultate weichen besonders insofern voneinander ab, als nach Planck der Druckeinfluss auf die Dissociation mit steigender Temperatur abnimmt, nach den aus den Druckänderungen des Leitvermögens bestimmten Werten aber zunimmt.

[1]) Nuovo Cimento [4] **5**, 1897, 441—459. Ref. Beibl. z. Wied. Ann. 1897, 874.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **27**, 457 (1898).
[3]) Wied. Ann. **69**, 767 (1899).

Allgemeiner Teil.

Nach Arrhenius hängt das Leitvermögen wässeriger Lösungen ab von der Anzahl der Ionen in der Volumeneinheit, d. h. von der Konzentration und dem Dissociationsgrade des gelösten Stoffes, von der Reibung der Ionen am Lösungsmittel und der Reibung der Ionen aneinander und an den nicht dissociierten Molekülen des gelösten Stoffes. Alle diese Faktoren werden von einer Steigerung des äussern Druckes auf der Lösung mehr oder weniger beeinflusst. Die Konzentration nimmt infolge der Volumenverkleinerung bei der Drucksteigerung zu; der Dissociationsgrad wird wegen der bei der Dissociation eines gelösten Salzes auftretenden Volumenkontraktion stets durch den Druck erhöht; die Reibung der Ionen, die zur innern Reibung des Lösungsmittels in Beziehung steht, wird durch Druckerhöhung gleich wie diese geändert. Kennen wir die Änderung dieser einzelnen Faktoren infolge Steigerung des Druckes, so können wir den Druckeinfluss auf das Leitvermögen der Lösung additiv aus den einzelnen Änderungen zusammensetzen. Es gilt somit für die relative Änderung der Leitfähigkeit durch den Druck die Gleichung:

$$\frac{1}{\lambda}\cdot\frac{\Delta\lambda}{\Delta p} = \frac{1}{v}\cdot\frac{\Delta v}{\Delta p} + \frac{1}{\eta}\,\frac{\Delta\eta}{\Delta p} + \frac{1}{\alpha}\,\frac{\Delta\alpha}{\Delta p}, \qquad (1)$$

[1]

worin λ das Leitvermögen und v das Volumen der Lösung, η die Ionenreibung und α den Dissociationszustand des gelösten Stoffes unter Atmosphärendruck bezeichnen. Für sehr verdünnte Lösungen, in denen die Anzahl der Ionen des Lösungsmittels nicht mehr gegenüber der der Ionen des gelösten Stoffes vernachlässigt werden darf, tritt noch der Summand $\frac{\lambda'}{\lambda}\cdot\frac{1}{\alpha'}\cdot\frac{\Delta\alpha'}{\Delta p}$ auf der rechten Seite der Gleichung hinzu: α' ist der Dissociationsgrad des Lösungsmittels, λ' das Leitvermögen desselben.

Experimenteller Teil.

Es wurden untersucht die Widerstände einer Reihe binärer Elektrolyte, die in einwertige Ionen zerfallen, und von Zinksulfat in verschiedenen Konzentrationen unter Drucken von 1—3000 kg/qcm. Die Chloride, Bromide und Jodide von Kalium und Natrium wurden in einer verdünnten Lösung vom Normalgehalt 0·01 untersucht, ebenso Natriumacetat. Bei Salzsäure, Chlornatrium, Chlorkalium und Zinksulfat wurden die Widerstandsänderungen ausserdem bei verschiedenen Konzentrationen, von der 0·0001-norm. Lösung an bis zur gesättigten

[1] Wied. Ann. 69, 767 (1899).

Lösung, bestimmt. Bei einigen verdünnten Lösungen wurden Isothermen für verschiedene Temperaturen zwischen 0 und 100° aufgenommen.

Die Versuchsanordnung war im wesentlichen dieselbe wie die von Prof. Tammann bei seiner letzten Arbeit: „Über die Abhängigkeit des elektrischen Leitvermögens vom Druck“[1]) benutzte. Zur Erzeugung des Druckes diente ein Druckapparat, der nach Angaben von Tammann bei Schäffer und Budenberg gebaut war. Es war derselbe Apparat, den Tammann bei seinen Versuchen über den Druckeinfluss auf das Leitvermögen benutzt, und über dessen Einrichtung er in seinem Buche: „Kristallisieren und Schmelzen“[2]), berichtet hat.

Das Manometer wurde bis 2000 kg/qcm mit einem Normalmanometer von Schäffer und Budenberg verglichen. Die erforderlichen Korrektionen wurden jedesmal angebracht. Die Angabe des Druckes war stets bis auf 3 kg/qcm genau möglich. Die mittlere Widerstandsänderung für eine Drucksteigerung von 1000 kg/qcm betrug etwa 6%, wonach der Fehler der Widerstandsbestimmung infolge der erwähnten Unsicherheit in der Druckangabe den Betrag von 0·02% im Durchschnitt nicht übersteigt.

Die Widerstandsbestimmung erfolgte nach der Kohlrauschschen Wechselstrommethode. Als Brückendraht diente eine Kohlrauschsche Walzenbrücke, die zu Beginn der Versuche sorgfältig nach einem von Kohlrausch angegebenen Verfahren[3]) kalibriert worden war. Während der Versuche wurden die Brückenkorrektionen mehrmals nachgeprüft; es waren keine wesentlichen Änderungen zu bemerken. Da alle Messungen in der Nähe des Teilstriches 500 ausgeführt wurden, wurde die Mitte des Brückendrahtes besonders häufig kontrolliert; eine Änderung des Kalibers konnte nicht beobachtet werden. Als bekannter Widerstand wurde ein geeichter Normalstöpselrheostat von Edelmann—München benutzt, der zwecks möglichst guter Temperaturkonstanz in einer mit dicken Wattepolstern ausgeschlagenen Kiste stand. Die Widerstände des Rheostaten wurden nicht auf ihre Richtigkeit geprüft, da ja nur die relativen Änderungen der Widerstände der Lösungen, nicht aber ihre absoluten Werte bestimmt werden sollten, und während einer Versuchsreihe der anfangs eingeschaltete Widerstand nicht geändert wurde. Die Einstellung auf das Tonminimum im Telephon war fast immer bis auf 0·1, stets bis auf 0·2 Brückenteilstriche genau möglich, was einem Fehler der Widerstandsbestimmung von 0·05 — 0·1% ent-

---

[1]) Wied. Ann. **69**, 767 (1899).

[2]) Krystallisieren und Schmelzen, 194—197. Leipzig 1903.

[3]) Kohlrausch u. Holborn, Leitvermögen d. Elektrolyte, 47—49. Leipzig 1898.

spricht. Widerstände von 300—1000 Ohm ergaben das beste Tonminimum im Telephon.

Der Eisenzylinder, in den das Widerstandsgefäss eingesetzt wurde, stand in einem Wasserbad von etwa 30 Liter Inhalt. Die Badtemperatur wurde während der Festlegung einer Isotherme auf 0·02° konstant erhalten. Die Fehler der Widerstandsbestimmung infolge der Temperaturschwankungen des Bades übersteigen demnach nicht die Grösse von 0·04 %. Bei den Versuchen von 60° an aufwärts waren die Schwankungen der Badtemperatur etwas stärker, doch erreichen die grössten hier auftretenden Abweichungen kaum den Betrag von 0·04°, was einem möglichen Fehler der Widerstandsangabe von höchstens 0·08 % entspricht. Die Fehler infolge der Unsicherheit der Druckbestimmung verschwinden also gegen die Fehler infolge der Schwankungen der Badtemperatur. Der Gesamtfehler der Widerstandsbestimmung infolge der Unsicherheit der Druck- und Temperaturangaben und der Brückeneinstellung liegt im Durchschnitt zwischen 0·1 und 0·2 %; bei der Angabe der Versuchsresultate kann daher die vierte Dezimale nicht mehr als sicher gelten. Die Temperaturangaben beziehen sich auf die Skala der physikalisch-technischen Reichsanstalt.

Bei der Festlegung einer Isotherme wurde nach Einstellung der Badtemperatur auf die gewünschte Versuchstemperatur etwa 3/4 Stunden bis zum völligen Temperaturausgleich zwischen Bad und Druckzylinder gewartet. Dann wurde der Druck von 500 zu 500 kg/qcm gesteigert; nach jeder Drucksteigerung wurde wenigstens 20 Minuten bis zur Einstellung der Brücke auf das Telephonminimum gewartet, um einen vollständigen Temperaturausgleich der durch die Kompression erwärmten Lösung mit dem Wasserbade zu ermöglichen. Zum Schlusse jeder Versuchsreihe, nach der Bestimmung bei 3000 kg/qcm, wurde noch einmal der Widerstand bei Atmosphärendruck nachgeprüft, um festzustellen, ob sich während des Versuches die Konzentration der Lösung oder die Kapazität des Gefässes nicht geändert hätten. Bei den hier mitgeteilten Versuchen kehrte die Brückeneinstellung in der Regel zum Anfangswert zurück. Betrug die Verschiebung mehr als 0·2 Brückenteilstriche, d. h. mehr als 0·001 des Widerstandes, so wurde die Bestimmung verworfen.

Die Einführung der Zuleitungsdrähte zum Widerstandsgefäss in dem Druckzylinder geschah mit Hilfe eines konischen Ebonitpfropfens in der von Tammann[1]) angegebenen Weise. Die Zuleitungsdrähte wurden konisch durch den Ebonitpfropfen hindurchgeführt. Durch die

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **27**, 467 (1898).

Lösung, bestimmt. Bei einigen verdünnten Lösungen wurden Isothermen für verschiedene Temperaturen zwischen 0 und 100° aufgenommen.

Die Versuchsanordnung war im wesentlichen dieselbe wie die von Prof. Tammann bei seiner letzten Arbeit: „Über die Abhängigkeit des elektrischen Leitvermögens vom Druck"[1]) benutzte. Zur Erzeugung des Druckes diente ein Druckapparat, der nach Angaben von Tammann bei Schäffer und Budenberg gebaut war. Es war derselbe Apparat, den Tammann bei seinen Versuchen über den Druckeinfluss auf das Leitvermögen benutzt, und über dessen Einrichtung er in seinem Buche: „Kristallisieren und Schmelzen"[2]), berichtet hat.

Das Manometer wurde bis 2000 kg/qcm mit einem Normalmanometer von Schäffer und Budenberg verglichen. Die erforderlichen Korrektionen wurden jedesmal angebracht. Die Angabe des Druckes war stets bis auf 3 kg/qcm genau möglich. Die mittlere Widerstandsänderung für eine Drucksteigerung von 1000 kg/qcm betrug etwa 6%, wonach der Fehler der Widerstandsbestimmung infolge der erwähnten Unsicherheit in der Druckangabe den Betrag von 0·02% im Durchschnitt nicht übersteigt.

Die Widerstandsbestimmung erfolgte nach der Kohlrauschschen Wechselstrommethode. Als Brückendraht diente eine Kohlrauschsche Walzenbrücke, die zu Beginn der Versuche sorgfältig nach einem von Kohlrausch angegebenen Verfahren[3]) kalibriert worden war. Während der Versuche wurden die Brückenkorrektionen mehrmals nachgeprüft; es waren keine wesentlichen Änderungen zu bemerken. Da alle Messungen in der Nähe des Teilstriches 500 ausgeführt wurden, wurde die Mitte des Brückendrahtes besonders häufig kontrolliert; eine Änderung des Kalibers konnte nicht beobachtet werden. Als bekannter Widerstand wurde ein geeichter Normalstöpselrheostat von Edelmann—München benutzt, der zwecks möglichst guter Temperaturkonstanz in einer mit dicken Wattepolstern ausgeschlagenen Kiste stand. Die Widerstände des Rheostaten wurden nicht auf ihre Richtigkeit geprüft, da ja nur die relativen Änderungen der Widerstände der Lösungen, nicht aber ihre absoluten Werte bestimmt werden sollten, und während einer Versuchsreihe der anfangs eingeschaltete Widerstand nicht geändert wurde. Die Einstellung auf das Tonminimum im Telephon war fast immer bis auf 0·1, stets bis auf 0·2 Brückenteilstriche genau möglich, was einem Fehler der Widerstandsbestimmung von 0·05 — 0·1% ent-

[1]) Wied. Ann. **69**, 767 (1899).
[2]) Krystallisieren und Schmelzen, 194—197. Leipzig 1903.
[3]) Kohlrausch u. Holborn, Leitvermögen d. Elektrolyte, 47—49. Leipzig 1898.

spricht. Widerstände von 300—1000 Ohm ergaben das beste Tonminimum im Telephon.

Der Eisenzylinder, in den das Widerstandsgefäss eingesetzt wurde, stand in einem Wasserbad von etwa 30 Liter Inhalt. Die Badtemperatur wurde während der Festlegung einer Isotherme auf 0·02° konstant erhalten. Die Fehler der Widerstandsbestimmung infolge der Temperaturschwankungen des Bades übersteigen demnach nicht die Grösse von 0·04 %. Bei den Versuchen von 60° an aufwärts waren die Schwankungen der Badtemperatur etwas stärker, doch erreichen die grössten hier auftretenden Abweichungen kaum den Betrag von 0·04°, was einem möglichen Fehler der Widerstandsangabe von höchstens 0·08 % entspricht. Die Fehler infolge der Unsicherheit der Druckbestimmung verschwinden also gegen die Fehler infolge der Schwankungen der Badtemperatur. Der Gesamtfehler der Widerstandsbestimmung infolge der Unsicherheit der Druck- und Temperaturangaben und der Brückeneinstellung liegt im Durchschnitt zwischen 0·1 und 0·2 %; bei der Angabe der Versuchsresultate kann daher die vierte Dezimale nicht mehr als sicher gelten. Die Temperaturangaben beziehen sich auf die Skala der physikalisch-technischen Reichsanstalt.

Bei der Festlegung einer Isotherme wurde nach Einstellung der Badtemperatur auf die gewünschte Versuchstemperatur etwa 3/4 Stunden bis zum völligen Temperaturausgleich zwischen Bad und Druckzylinder gewartet. Dann wurde der Druck von 500 zu 500 kg/qcm gesteigert; nach jeder Drucksteigerung wurde wenigstens 20 Minuten bis zur Einstellung der Brücke auf das Telephonminimum gewartet, um einen vollständigen Temperaturausgleich der durch die Kompression erwärmten Lösung mit dem Wasserbade zu ermöglichen. Zum Schlusse jeder Versuchsreihe, nach der Bestimmung bei 3000 kg/qcm, wurde noch einmal der Widerstand bei Atmosphärendruck nachgeprüft, um festzustellen, ob sich während des Versuches die Konzentration der Lösung oder die Kapazität des Gefässes nicht geändert hätten. Bei den hier mitgeteilten Versuchen kehrte die Brückeneinstellung in der Regel zum Anfangswert zurück. Betrug die Verschiebung mehr als 0·2 Brückenteilstriche, d. h. mehr als 0·001 des Widerstandes, so wurde die Bestimmung verworfen.

Die Einführung der Zuleitungsdrähte zum Widerstandsgefäss in dem Druckzylinder geschah mit Hilfe eines konischen Ebonitpfropfens in der von Tammann[1]) angegebenen Weise. Die Zuleitungsdrähte wurden konisch durch den Ebonitpfropfen hindurchgeführt. Durch die

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 27, 467 (1898).

beständige Anwendung der hohen Drucke wurde das Hartgummi stets etwas in die Durchbohrung des Verschlussstückes hineingepresst, wodurch in der ersten Zeit, als als Zuführungen Kupferdrähte dienten, die Drähte innerhalb des Verschlusses zuweilen auseinanderrissen. Infolgedessen wurden die Kupferzuführungen durch Zuführungen aus gehärtetem Stahldraht, sogenanntem Silberstahldraht, ersetzt, bei denen ähnliche Störungen nicht eintraten. Die Verbindungen zwischen den aus dem Verschlussstück herausragenden Stahldrahtenden und den kupfernen Leitungsdrähten, die zur Brücke führten, wurden durch Quecksilberkontakte zur Vermeidung von Thermoströmen hergestellt. Die Ebonitverschlüsse erwiesen sich bis zu Temperaturen von 60° als durchaus sicher. Bei höhern Temperaturen konnten sie nicht mehr verwandt werden, da sie dann weich wurden und sich tief in das Verschlussstück hineindrückten. Für die Versuche bei höhern Temperaturen wurden die konischen Verschlüsse aus Vulkanfiber hergestellt; dieselben waren nur sicher, wenn die Durchbohrung des Verschlussstückes nicht weiter als 5 mm war; bei grösserem Durchmesser der Durchbohrung wurde der Pfropfen bei 3000 kg/qcm herausgeschleudert.



Fig. 1.

Es wurden zwei Typen von Widerstandsgefässen benutzt. Die verdünnten Lösungen wurden in Gefässen der schon von Bogojawlenski und Tammann[1]) angewandten Form untersucht. Zu bemerken ist, dass diese Gefässe infolge der verschiedenen Kompressibilitätskoeffizienten von Glas und Platin durch den hohen Druck häufig an den Einschmelzstellen der Platindrähte zerdrückt wurden. Dieses Zerspringen konnte nur dadurch vermieden werden, dass im Moment des Erstarrens der Einschmelzstelle das Glas durch einen schwachen Zug am Platindraht zu einer Spitze ausgezogen wurde. Wesentlich war ausserdem, dass der Platindraht genau zentrisch eingeschmolzen wurde. Als geeignete Dicke des Platindrahtes erwies sich die Stärke von 0·2 mm, da bei 0·3 mm Stärke die Einschmelzstellen fast regelmässig zersprangen, ein Draht von 0·1 mm aber nicht genügend Festigkeit besass, um die Elektroden tragen zu können. Die Elektroden waren durch mehrere an den Ecken der Platinbleche

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **27**, 467 (1898).

angeschmolzene Glasstäbchen miteinander verbunden, um einen möglichst unveränderlichen Abstand der Elektrodenbleche zu gewährleisten. Gefässe, bei denen diese Stäbchen fehlten, zeigten unter Druck vorübergehende Kapazitätsänderungen, die bei 3000 kg/qcm Fehler in der Widerstandsbestimmung bis zu annähernd 1 % bedingen konnten.

Für die konzentriertern Lösungen erwies sich die in Fig. 1 abgebildete Form des Widerstandsgefässes als zweckmässig.

Die zu untersuchende Lösung wurde in das Gefäss hineingesaugt; dann wurde es oben durch Zuschmelzen der Kapillare verschlossen. Auch bei dieser Gefässform diente ein unten angehängtes Glaseimerchen mit reinem Quecksilber als Abschluss der Lösung gegen die Kompressionsflüssigkeit, Rizinusöl [1]). Wegen des geringen Gewichtes der Elektroden konnten hier Drähte von 0·1 mm Dicke an den Einschmelzstellen verwandt werden.

Alle Gefässe waren aus Jenaer Geräteglas angefertigt. Die Elektroden waren nach dem von Kohlrausch angegebenen Verfahren platiniert [2]). Sorgfältig platinierte Elektroden gaben stets ein gutes Telephonminimum. Nach jedem Versuche wurden die Gefässe zur Reinigung mehrere Stunden mit Wasserdampf durchströmt. Das Quecksilber, das als Abschluss der zu untersuchenden Flüssigkeit gegen das Rizinusöl im Druckzylinder diente, wurde stets sorgfältig gereinigt, damit sich aus demselben keine Verunreinigungen lösen konnten. Durch Schütteln mit Alkohol und mit Äther wurde es von den Ölbeimengungen befreit; Schütteln und Kochen mit verdünnter Salpetersäure diente zur Auflösung etwaiger metallischer Beimengungen; schliesslich wurde das Quecksilber noch mehrmals mit Leitfähigkeitswasser ausgeschüttelt und ausgekocht.

Auf die Herstellung der Lösungen wurde die grösste Sorgfalt verwandt. Benutzt wurden Kahlbaums reinste Präparate, die auf Beimengungen geprüft und zum Teil durch Umkristallisieren nochmals gereinigt wurden. Von diesen reinen Salzen, die durch Glühen und Trocknen über konzentrierter Schwefelsäure vollständig von Wasser befreit waren, wurden durch Auflösen einer genau abgewogenen Menge konzentriertere Lösungen von bestimmtem Normalgehalt hergestellt. Die stark verdünnten Lösungen wurden durch Verdünnen einer konzen-

---

[1]) Ein Abschluss der Lösung durch reines Rizinusöl — die Gefässe hätten dann natürlich umgekehrt in den Zylinder eingeführt werden müssen — war nicht zweckmässig, da das Leitvermögen des Leitfähigkeitswassers beim Schütteln mit reinem Rizinusöl schneller zunahm als beim Schütteln mit reinem Quecksilber.

[2]) Kohlrausch u. Holborn, Leitvermögen d. Elektrolyte, 9. Leipzig 1898.

triertern Lösung hergestellt. Die Konzentrationen der Salzsäure- und der Zinksulfatlösungen wurden durch Analyse ermittelt. Die verdünntern Salzsäurelösungen wurden ausserdem gegen eine Lauge von bekanntem, mit einer frisch hergestellten Malonsäurelösung kontrolliertem Titer eingestellt.

Besonderer Wert musste bei der Herstellung der verdünnten Lösungen auf die Reinheit des Verdünnungswassers gelegt werden. Zur Herstellung der konzentriertern Lösungen wurde Leitfähigkeitswasser von Kahlbaum benutzt. Da dessen Leitfähigkeit $\varkappa = 1{\cdot}4 \,.\, 10^{-6}$ mit der Zeit infolge der nicht gänzlich zu vermeidenden Berührung mit Luft und infolge der Auflösung des Glases bis zum 5—6-fachen Werte gestiegen war, konnte es nicht mehr zur Herstellung der stark verdünnten Lösungen, besonders der 0·001- und 0·0001-norm., benutzt werden. Es war notwendig, das Verdünnungswasser unmittelbar vor dem Gebrauche frisch herzustellen. Herr Prof. Zsigmondy war so freundlich, mir zu diesem Zweck eine Silberretorte und einen Silberkühler zur Verfügung zu stellen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen möchte. Einmaliges Destillieren gewöhnlichen Laboratoriumswassers genügte, um das Leitvermögen desselben von $10—12 \,.\, 10^{-6}$ auf $2{\cdot}3—2{\cdot}6 \,.\, 10^{-6}$ herabzudrücken. Durch nochmaliges Destillieren sank die Leitfähigkeit auf $1{\cdot}8 \,.\, 10^{-6}$. Weiteres Destillieren ohne Zusatz von Chemikalien hatte nur eine kleine Verringerung des Leitvermögens zur Folge. Um noch besseres Wasser zu erzielen, wurde das Laboratoriumswasser nach Hulett[1]) zunächst mit etwas Kaliumpermanganat und Schwefelsäure versetzt und aus einem Jenaer Glaskolben destilliert. Das Destillat wurde noch zweimal unter Beachtung der nähern Vorschriften Huletts mit einem Zusatz von Baryumhydroxyd aus der Silberretorte destilliert. Es gelang auf diese Weise, in grössern Mengen Wasser mit dem Leitvermögen $\varkappa = 1{\cdot}1—1{\cdot}4 \,.\, 10^{-6}$ herzustellen, dessen Reinheit für die Herstellung der verdünnten Lösungen ausreichend war.

Die Abhängigkeit des Druckeinflusses auf das Leitvermögen von der Temperatur.

Bereits Fink[2]) und auch Fanjung[3]) hatten gefunden, dass der Druckeinfluss auf das Leitvermögen starker Elektrolyte sich mit steigender Temperatur zu kleinern Werten verschiebt. Unter der Annahme, dass der Druckeinfluss auf die innere Reibung des Lösungsmittels und

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **21**, 297 (1896).
[2]) Wied. Ann. **26**, 481 (1885).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **14**, 691 (1894).

auf die Ionenreibung identisch seien, stellte Tammann[1]) die Vermutung auf, dass bei einer Temperatur von wenig über 50° die Vergrösserung des Leitvermögens starker Elektrolyte durch den Druck übergehe in eine Verkleinerung; er folgerte dieses daraus, dass nach den Bestimmungen Amagats[2]) die Volumenverkleinerung des Wassers durch den Druck bei 50° ein Minimum besitzt, und dass die Viskositätsverminderung des Wassers durch den Druck zwischen 40 und 50° in eine Vergrösserung der innern Reibung übergeht. Eine Verkleinerung des Druckeinflusses auf das Leitvermögen mit steigender Temperatur fand Tammann[3]) bei der Untersuchung einer 0·1-norm. Chlornatriumlösung bestätigt. Zahlreiche Versuchsergebnisse bezüglich der Abhängigkeit des Druckeinflusses von der Temperatur enthält die Arbeit von Lussana[4]). Aus denselben geht hervor, dass, von niedrigen Temperaturen anfangend, die Widerstandsänderung durch den Druck erst rasch, dann aber bedeutend langsamer zu kleinern Werten sinkt. Lussana stellte im Anschluss an seine Versuche, die er im Temperaturintervall von 5 bis 60° vorgenommen hat, die Vermutung auf, dass es für jede Lösung eine „Inversionstemperatur" gibt, bei der sich der Widerstand nicht mit dem Drucke ändert, bei der also die Isotherme des Druckeinflusses mit der Druckachse zusammenfällt. Es war von Interesse, an einer verdünnten Lösung den Temperatureinfluss auf die Widerstandsänderungen durch den Druck bis zu höhern Temperaturen experimentell zu verfolgen.

Es wurde untersucht eine 0·01-norm. Chlorkaliumlösung bei den Temperaturen von angenähert 0, 20, 40, 60, 80 und 100°. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle mitgeteilt, und zwar sind angegeben die relativen Werte der Widerstände, bezogen auf den Widerstand bei Atmosphärendruck als Einheit:

Tabelle 1.

0·01-norm. *KCl*. $\frac{R_p}{R_{p=1}}$.

Druck	0·01°	19·18°	39·40°	59·20°	78·88°	99·50°
1	1·0000	1·0000	1·0000	1·0000	1·0000	1·0000
500	0·9512	0·9612	0·9765	0·9850	0·9928	0·9978
1000	0·9146	0·9350	0·9645	0·9777	0·9892	0·9976
1500	0·8914	0·9194	0·9570	0·9740	0·9880	0·9992
2000	0·8780	0·9117	0·9530	0·9743	0·9900	1·0024
2500	0·8720	0·9100	0·9526	0·9760	0·9935	1·0072
3000	0·8720	0·9103	0·9547	0·9803	1·0000	1·0145

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **17**, 729 u. 730 (1895).

[2]) Ann. Chim. Phys. [6] **22** (1891).

[3]) Wied. Ann. **69**, 767 (1897). [4]) Nuovo Cimento [4] **5**, 441—459 (1897).

Die Resultate bestätigen zunächst, dass mit steigender Temperatur die Isothermen (Fig. 2) des Druckeinflusses sich zu kleinern Werten der Widerstandsänderungen verschieben. Alle Isothermen zeigen ein Minimum des Widerstandes, das mit steigender Temperatur zu kleinern Drucken rückt. Die Kurven werden mit steigender Temperatur symmetrischer zu einer senkrechten Achse durch das Minimum. Eine „Inversionstemperatur" im Sinne von Lussana, bei der also der Druckeinfluss auf den Widerstand gleich Null sein soll, existiert nicht. Die Kurven nähern sich mit steigender Temperatur der Druckachse, fallen aber nicht, wie Lussana vermutete, bei höhern Temperaturen mit derselben zusammen, sondern behalten bis 100° ihr Minimum bei und schneiden die Druckachse. Die Widerstände haben infolgedessen bei höhern Temperaturen von einem bestimmten Druck an grössere Werte als unter Atmosphärendruck.

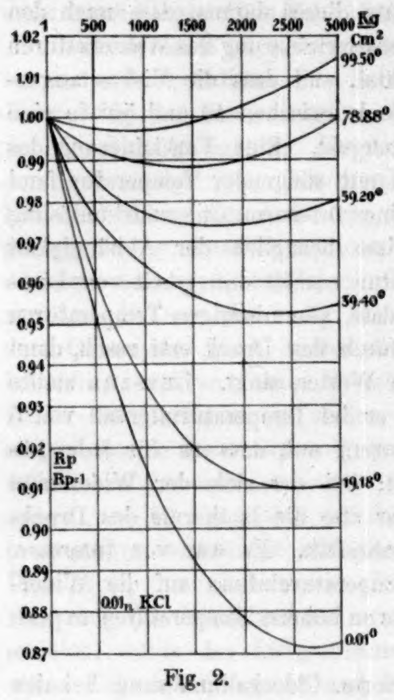


Fig. 2.

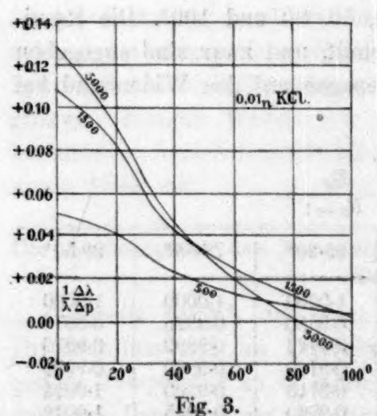


Fig. 3.

Der Temperaturkoeffizient des Druckeinflusses auf das Leitvermögen hat für Chlorkalium in der Nähe von 30° ein Maximum; erst von 50° an ändert sich der Druckeinfluss auf das Leitvermögen linear mit der Temperatur bis 100°. Diese Eigentümlichkeit des Temperaturkoeffizienten des Druckeinflusses ist der Grund, weshalb die von Tammann geäusserte Vermutung, dass der Druckeinfluss auf das Leitvermögen zwischen 50 und 60° schon für kleine Drucke sein Vorzeichen ändert, für das von ihm angegebene Temperaturintervall nicht zutrifft. Für höhere Temperaturen, über 100°, ist aber mit Bestimmtheit ein Zeichenwechsel des Druckeinflusses zu erwarten.

Die in Fig. 3 gezeichneten Isobaren, die den Druckeinfluss in Abhängigkeit von der Temperatur geben, zeigen bei etwa 30° einen Wendepunkt für alle Drucke.

Der Einfluss des Druckes auf die Ionenreibung des gelösten Stoffes.

Wir gehen aus von der im allgemeinen Teile angegebenen Gleichung (1) für die Abhängigkeit des Leitvermögens vom Druck:

$$\frac{1}{\lambda} \cdot \frac{\Delta \lambda}{\Delta p} = \frac{1}{v} \frac{\Delta v}{\Delta p} + \frac{1}{\eta} \frac{\Delta \eta}{\Delta p} + \frac{1}{\alpha} \frac{\Delta \alpha}{\Delta p}. \quad (1)$$

In verdünnten Lösungen starker Elektrolyte dürfen wir den Druckeinfluss auf die Dissociation $\left(\frac{1}{\alpha} \frac{\Delta \alpha}{\Delta p}\right)$ gleich Null setzen, da praktisch schon bei Atmosphärendruck alle Moleküle des gelösten Stoffes in Form freier Ionen vorhanden sind. Die Volumenänderung der Lösung durch die Kompression $\left(\frac{1}{v} \frac{\Delta v}{\Delta p}\right)$ können wir bei geringen Konzentrationen gleichsetzen den Volumenverkleinerungen von Wasser unter Druck; hierüber liegen von Amagat[1]) ausgeführte Bestimmungen bis 3000 kg/qcm im Temperaturintervall von 0 bis 100° vor. Subtrahiert man also bei stark verdünnten Lösungen, in denen sich der Druckeinfluss auf das Leitvermögen des Lösungsmittels noch nicht bemerkbar macht, von den experimentell bestimmten Werten der Leitfähigkeitsänderungen unter Druck die Volumenänderungen nach Amagat, so erhält man nach Gleichung (1) Werte für den Druckeinfluss auf die Reibung der Ionen des gelösten Stoffes:

$$\frac{1}{\eta} \frac{\Delta \eta}{\Delta p} = \frac{1}{\lambda} \cdot \frac{\Delta \lambda}{\Delta p} - \frac{1}{v} \frac{\Delta v}{\Delta p}.$$

Als Tammann[2]) die auf diese Weise aus den Druckänderungen des Leitvermögens einer 0·1-norm. Chlornatriumlösung bei 0, 20 und 40° berechneten Werte der Druckänderungen der Ionenreibung mit den von Cohen[3]) bestimmten Werten der Viskositätsänderung von Wasser unter Druck verglich, fand er bei 0 und 20° eine befriedigende Übereinstimmung. Es lag infolgedessen die Annahme nahe, dass der Druckeinfluss auf die Ionenreibung des gelösten Stoffes und auf die innere Reibung des Lösungsmittels gleich seien.

---

[1]) Ann. Chim. Phys. [6] **22**, (1891).
[2]) Wied. Ann. **69**, 772 (1899).
[3]) Wied. Ann. **45**, 666 (1892).

Bei der Wiederholung der Untersuchung der 0·1-norm. *NaCl*-Lösung bei 20° ergab sich eine Übereinstimmung meiner Resultate für den Druckeinfluss auf das Leitvermögen mit den von Tammann bestimmten Werten bis auf 1·2% des Widerstandes.

Um mit noch grösserer Sicherheit den Einfluss des Druckes auf den Dissociationsgrad des gelösten Stoffes und eine Beeinflussung der Resultate durch die Binnendrucksdifferenz der Lösung und des Lösungsmittels auszuschalten, wurden die weitern Untersuchungen über die Ionenreibung an 0·01-norm. Lösungen ausgeführt. Es wurde bestimmt die Druckänderung des Widerstandes einer 0·01-norm. Chlornatriumlösung bei 19·18 und 40·00°. Bei 0° wurden mehrmals Bestimmungen versucht, doch sprangen aus nicht aufgeklärten Gründen bei dieser Temperatur, abgesehen von einer Bestimmung mit 0·01-norm. Chlorkaliumlösung, jedesmal die Gefässe. Die Resultate der Bestimmungen gibt die folgende Tabelle.

Tabelle 2.

0·01-norm. *NaCl*. $\frac{R_p}{R_{p=1}}$.

Druck	19·18°	40·00°
1	1·0000	1·0000
500	0·9634	0·9794
1000	0·9402	0·9662
1500	0·9242	0·9585
2000	0·9182	0·9554
2500	0·9179	0·9551
3000	0·9201	0·9578

Durch Subtraktion der Werte für die Kompression der Lösung nach Amagat von den Werten für den Druckeinfluss auf das Leitvermögen erhält man folgende Werte für den Druckeinfluss auf die Ionenreibung:

Tabelle 3.

0·01-norm. *NaCl*. $\frac{1}{\eta} \frac{\Delta \eta}{\Delta p}$.

Druck	19·18°	40·00°
1	0·0000	0·0000
500	— 0·0148	+ 0·0004
1000	— 0·0194	+ 0·0049
1500	— 0·0190	+ 0·0132
2000	— 0·0103	+ 0·0247
2500	+ 0·0024	+ 0·0373
3000	+ 0·0164	+ 0·0517

Vergleichen wir diese Resultate mit den von Cohen[1]) bestimmten Zähigkeitsänderungen von Wasser unter Druck, so finden wir, dass die

[1]) Wied. Ann. 45, 666 (1892).

Kurve des Druckeinflusses auf die Ionenreibung für 19·18° noch besser zwischen die von Cohen bestimmten Kurven für 15 und 23° fällt (Fig. 4), als die von Tammann für die 0·1-norm. Lösung bestimmte. In der Fig. 4 geben die von Kreisen umzogenen Kreuze die von Cohen bestimmten Werte der Zähigkeitsänderung des Wassers unter Druck für 1, 15 und 23°. Auch findet sich für die 0·01-norm. Chlornatriumlösung in Übereinstimmung mit der aus Cohens Bestimmungen gezogenen Folgerung für die Viskositätsänderung durch den Druck ein Zeichenwechsel der Druckbeeinflussung der Ionenreibung für kleine Drucke bei etwas über 40°. Die Vermutung Tammanns, dass die Zähigkeitsisothermen des Wassers und die Isothermen der Ionenreibung identisch sind, schien sich für Chlornatrium demnach vollkommen zu bestätigen.

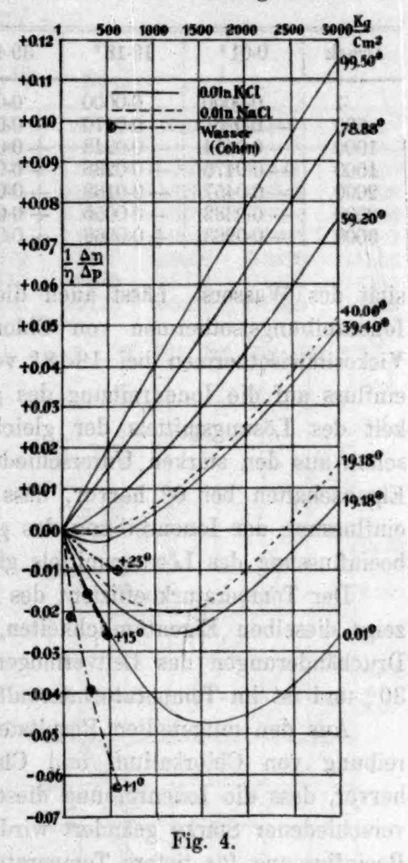


Fig. 4.

Die nach diesem Resultate zu erwartende Übereinstimmung des Druckeinflusses auf die Ionenreibung des gelösten Stoffes und auf die innere Reibung des Lösungsmittels für alle Ionen fand sich bei den andern Elektrolyten nicht. Berechnen wir in gleicher Weise wie für Chlornatrium aus den im vorigen Kapitel in Tabelle 1 gegebenen Werten der Druckbeeinflussung des Leitvermögens für eine 0·01-norm. Chlorkaliumlösung den Druckeinfluss auf die Ionenreibung, so erhalten wir die Werte in Tabelle 4.

Zeichnen wir die Isothermen der Druckänderungen der Ionenreibung in dieselbe Figur wie die Kurven Cohens (Fig. 4), so zeigt sich, dass die Chlorkaliumisotherme für 19·18° gleich wie die Chlornatriumisotherme für 19·18° sich sehr gut zwischen die Isothermen der Viskosität des Wassers einordnet. Vergleichen wir aber die Isothermen für 0°, so finden wir, dass die Ionenreibung des Chlorkaliums sich bei Drucksteigerung nicht mehr in gleicher Weise ändert wie die Visko-

Tabelle 4.

0·01-norm. *KCl.* $\frac{1}{\eta}\frac{\Delta\eta}{\Delta p}$.

Druck	0·01°	19·18°	39·40°	59·20°	78·88°	99·50°
1	0·0000	0·0000	0·0000	0·0000	0·0000	0·0000
500	— 0·0251	— 0·0170	— 0·0025	+ 0·0061	+ 0·0149	+ 0·0213
1000	— 0·0414	— 0·0248	+ 0·0033	+ 0·0171	+ 0·0300	+ 0·0409
1500	— 0·0475	— 0·0238	+ 0·0118	+ 0·0290	+ 0·0465	+ 0·0591
2000	— 0·0457	— 0·0169	+ 0·0224	+ 0·0444	+ 0·0627	+ 0·0773
2500	— 0·0382	— 0·0055	+ 0·0349	+ 0·0592	+ 0·0795	+ 0·0954
3000	— 0·0263	+ 0·0066	+ 0·0487	+ 0·0752	+ 0 0972	+ 0·1144

sität des Wassers. Lässt auch die fast völlige Übereinstimmung der Ionenreibungsisothermen von Chlorkalium und Chlornatrium mit der Viskositätsisothermen bei 19·18° vermuten, dass allgemein der Druckeinfluss auf die Ionenreibung des gelösten Stoffes und auf die Zähigkeit des Lösungsmittels der gleiche für alle Elektrolyte ist, so geht schon aus den starken Unterschieden der Druckänderungen der beiden Eigenschaften bei 0° hervor, dass man allgemein nicht die Druckbeeinflussung der Ionenreibung des gelösten Stoffes mit der Viskositätsbeeinflussung des Lösungsmittels gleichsetzen darf.

Der Temperaturkoeffizient des Druckeinflusses auf die Ionenreibung zeigt dieselben Eigentümlichkeiten, wie der Temperaturkoeffizient der Druckänderungen des Leitvermögens; auch er hat ein Maximum bei 30° und ist im Temperaturintervall 50—100° konstant.

Aus den mitgeteilten Resultaten für die Beeinflussung der Ionenreibung von Chlorkalium und Chlornatrium durch den Druck geht hervor, dass die Ionenreibung dieser beiden Salze durch den Druck in verschiedener Stärke geändert wird, und zwar sind die Differenzen der Beeinflussung für tiefere Temperaturen grösser als für höhere, was aus der Verkleinerung der Abstände der Isothermen für 40° im Vergleich zu denen für 20° in Fig. 4 zu ersehen ist.

Der Einfluss der chemischen Zusammensetzung des gelösten Stoffes auf die Stärke der Beeinflussung der Ionenreibung durch den Druck wurde nun näher studiert. Es wurden die 0·01-norm. Lösungen der Bromide und Jodide von Kalium und Natrium, ausserdem von Lithiumchlorid und Salzsäure auf die Änderung ihres Leitvermögens durch den Druck untersucht. Die Bestimmungen wurden bei den meisten der untersuchten Lösungen bei zwei Versuchstemperaturen ausgeführt, um den Einfluss der Temperatur bestimmen zu können. Die Resultate der

Messungen bei 20° sind in Tabelle 5 angegeben. Zur Erleichterung der Übersicht sind die Resultate für die Chloride aus Tabelle 1 und 2 wiederholt.

Tabelle 5.

$v = 100$; $t = 19{\cdot}18$. $\frac{R_p}{R_{p=1}}$.

Druck	*KCl*	*NaCl*	*KBr*	*NaBr*	*KJ*	*NaJ*	*LiCl*	*HCl*
1	1·0000	1·0000	1·0000	1·0000	1·0000	1·0000	1·0000	1·0000
500	0·9612	0·9634	0·9669	0·9685	0·9743	0·9763	0·9549	0·9508
1000	0·9350	0·9402	0·9446	0·9482	0·9608	0·9658	0·9232	0·9106
1500	0·9194	0·9242	0·9346	0·9391	0·9580	0·9646	0·9007	0·8802
2000	0·9117	0·9183	0·9317	0·9372	0·9612	0·9690	0·8826	0·8566
2500	0·9100	0·9179	0·9328	0·9410	0·9678	0·9771	0·8676	0·8382
3000	0·9103	0·9201	0·9384	0·9493	0·9779	0·9889	0·8555	0·8242

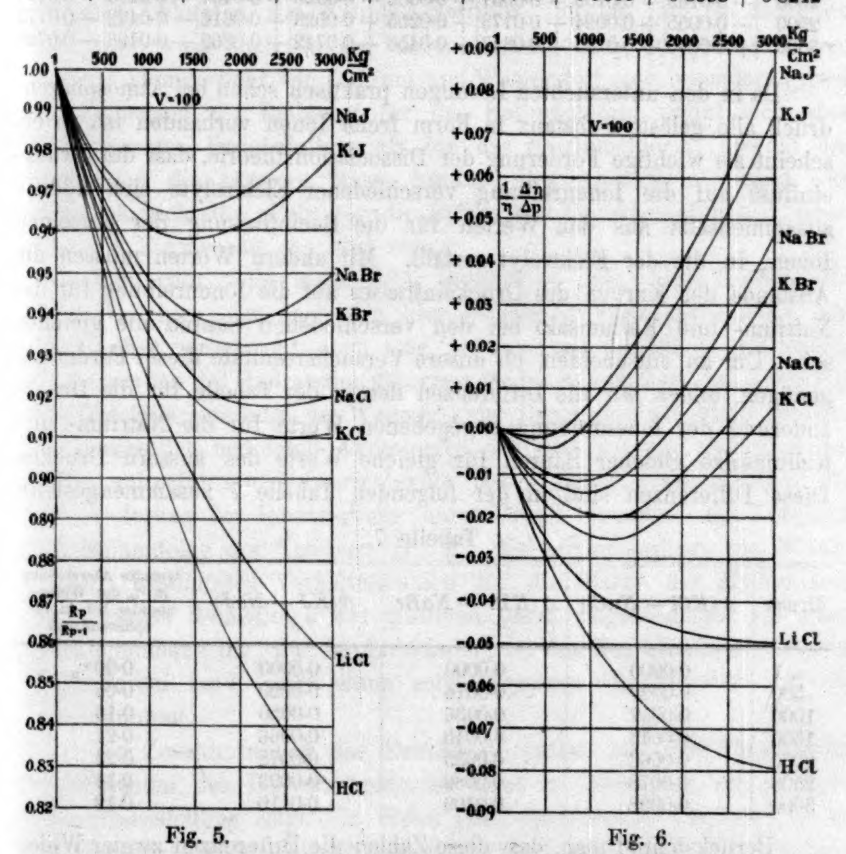


Fig. 5. Fig. 6.

Fig. 5 gibt eine graphische Darstellung dieser Resultate.

Die Differenzen der angeführten Werte gegen Eins geben die rela-

tiven Änderungen der Leitfähigkeit $\left(\frac{1}{\lambda}\frac{\Delta\lambda}{\Delta p}\right)$. Subtrahieren wir von diesen die von Amagat bestimmten Volumenänderungen durch die Kompression der Lösung, so finden wir die Werte für den Druckeinfluss auf die Ionenreibung.

Tabelle 6. (Fig. 6.)

$v = 100$; $t = 19{\cdot}18^0$. $\frac{1}{\eta}\frac{\Delta\eta}{\Delta p}$.

Druck	*KCl*	*NaCl*	*KBr*	*NaBr*	*KJ*	*NaJ*	*LiCl*	*HCl*
1	0·0000	0·0000	0·0000	0·0000	0·0000	0·0000	0·0000	0·0000
500	— 0·0170	— 0·0148	— 0·0113	— 0·0097	— 0·0039	— 0·0019	— 0·0240	— 0·0274
1000	— 0·0246	— 0·0194	— 0·0150	— 0·0114	+ 0·0012	+ 0·0062	— 0·0374	— 0·0490
1500	— 0·0238	— 0·0190	— 0·0086	— 0·0041	+ 0·0148	+ 0·0214	— 0·0442	— 0·0630
2000	— 0·0169	— 0·0103	+ 0·0031	+ 0·0086	+ 0·0326	+ 0·0404	— 0·0473	— 0·0720
2500	— 0·0055	+ 0·0024	+ 0·0173	+ 0·0255	+ 0·0523	+ 0·0616	— 0·0492	— 0·0773
3000	+ 0·0066	+ 0·0164	+ 0·0347	+ 0·0456	+ 0·0742	+ 0·0862	— 0·0496	— 0·0795

Da in den untersuchten Lösungen praktisch schon bei Atmosphärendruck alle gelöste Substanz in Form freier Ionen vorhanden ist, so erscheint als wichtige Forderung der Dissociationstheorie, dass der Druckeinfluss auf die Ionenreibung verschiedener Elektrolyte sich additiv zusammensetzt aus den Werten für die Beeinflussung der einzelnen Ionen, in die der Elektrolyt zerfällt. Mit andern Worten müssen die Abstände der Kurven des Druckeinflusses auf die Ionenreibung für das Natrium- und Kaliumsalz bei den verschiedenen Säuren die gleichen sein. Um zu entscheiden, ob unsere Versuchsresultate dieser Forderung genügen, bilden wir die Differenzen der in der Tabelle für die Druckänderung der Ionenreibung angegebenen Werte für die Natrium- und Kaliumsalze gleicher Säuren für gleiche Werte des äussern Druckes. Diese Differenzen sind in der folgenden Tabelle 7 zusammengestellt:

Tabelle 7.

Druck	Δ (*KCl* — *NaCl*)	Δ (*KBr* — *NaBr*)	Δ (*KJ* — *NaJ*)	Grösste Abweichung in % des Widerstandes bei Atmosphärendruck
1	0·0000	0·0000	0·0000	0·00 %
500	0·0022	0·0016	0·0020	0·06
1000	0·0052	0·0036	0·0050	0·16
1500	0·0048	0·0045	0·0066	0·21
2000	0·0066	0·0055	0·0078	0·23
2500	0·0078	0·0082	0·0093	0·14
3000	0·0098	0·0109	0·0110	0·12

Berücksichtigt man, dass diese Zahlen die Differenzen zweier Widerstandsbestimmungen sind, die je mit einem Fehler bis zu 0·2 % — das entspricht zwei Einheiten der dritten Dezimale — behaftet sind, so ist

die Übereinstimmung der Differenzen bei den verschiedenen Drucken als eine durchaus genügende zu bezeichnen. Die Forderung der Theorie, dass der Druckeinfluss auf das Leitvermögen wässeriger Lösungen eine additive Eigenschaft der freien Ionen ist, findet sich somit experimentell bestätigt.

Betrachten wir nun die Werte der Druckänderungen der Ionenreibung in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung der Elektrolyte, so finden wir bei Veränderung des negativen Ions für grössere Atomgewichte desselben eine schwächere Reibungsverminderung, bzw. eine stärkere Reibungsvergrösserung als für Ionen mit kleinerem Atomgewicht. Die Chloride zeigen gegenüber den Bromiden und Jodiden entsprechend dem kleinsten Atomgewicht die stärkste Reibungsabnahme. Bei den Chloriden von Kalium, Natrium, Lithium und bei Salzsäure finden wir zwar auch für die beiden letztern Stoffe entsprechend dem kleinen Atomgewicht von Lithium und Wasserstoff eine besonders grosse Verkleinerung der Reibung; für das Kaliumchlorid ergibt sich aber ein grösserer Druckeinfluss als für das Natriumchlorid, obwohl das Kaliumion die grössere Masse besitzt. Das Atomgewicht kann also hiernach nicht die allein für die Stärke der Druckbeeinflussung massgebende Eigenschaft des Ions sein.

Man geht wohl nicht fehl, wenn man neben dem Einfluss des Atomgewichtes, der nach den hier gegebenen Versuchsresultaten unverkennbar vorherrscht, noch eine Abhängigkeit der Stärke des Druckeinflusses von der Hydratationsfähigkeit der Ionen annimmt. Die Änderung des Molekularzustandes des Wassers unter Druck und die durch dieselbe voraussichtlich bedingten Änderungen der Zahl der von den einzelnen Ionen mitgeführten Wassermoleküle lassen einen Zusammenhang mit der Änderung der Ionenreibung unter Druck vermuten. Ein Vergleich der Reihenfolge der Kationen $H^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$ mit neuerdings von Washburn[1]) bestimmten Verhältniszahlen für die Stärke der Hydratation, die dieselbe Reihenfolge der positiven Ionen zeigen, deutet auf einen Zusammenhang hin; nur das Lithiumion, für das Washburn die stärkste Hydratation fand, zeigt einen relativ grossen Druckeinfluss auf die Ionenreibung.

Ein Zusammenhang des Druckkoeffizienten mit dem Temperaturkoeffizienten des Leitvermögens ist nicht zu erkennen, wie folgende Zusammenstellung zeigt. In dieser sind die Formeln der Salze in der Reihenfolge der Druckkoeffizienten des Leitvermögens ihrer Lösungen aufgeführt; die Zahlen neben den Formeln bedeuten die Temperatur-

[1]) The Techn. Quart. **21**, 288–320 (1908).

koeffizienten des Leitvermögens der 0·01-normalen Lösungen pro Grad nach Kohlrausch:

KJ	0·0225
KBr	0·0228
NaCl	0·0254
KCl	0·0232
LiCl	0·0258
HCl	0·0158

Man ersieht, dass, während der Druckkoeffizient bei dieser Reihenfolge beständig wächst, der Temperaturkoeffizient sich ganz unregelmässig ändert.

Die Kaliumsalze wurden zur Bestimmung des Einflusses der Temperatur ausser bei 19·18° noch bei 59·20° untersucht. Die Resultate für die Druckänderungen der Widerstände und die daraus berechneten Werte des Druckeinflusses auf die Ionenreibung finden sich in den beiden folgenden Tabellen 8 und 9:

Tabelle 8.

$v = 100;\ t = 59{\cdot}20^0.\quad \frac{R_p}{R_{p=1}}.$

Druck	*KCl*	*KBr*	*KJ*
1	1·0000	1·0000	1·0000
500	0·9850	0·9889	0·9956
1000	0·9777	0·9849	0·9988
1500	0·9740	0·9853	1·0044
2000	0·9743	0·9881	1·0138
2500	0·9760	0·9932	1·0248
3000	0·9803	1·0016	1·0380

Tabelle 9.

$v = 100;\ t = 59{\cdot}20^0.\quad \frac{1}{\eta}\frac{\Delta\eta}{\Delta p}.$

Druck	*KCl*	*KBr*	*KJ*
1	0·0000	0·0000	0·0000
500	+ 0·0061	+ 0·0100	+ 0·0167
1000	+ 0·0171	+ 0·0243	+ 0·0382
1500	+ 0·0290	+ 0·0403	+ 0·0594
2000	+ 0·0444	+ 0·0582	+ 0·0839
2500	+ 0·0574	+ 0·0764	+ 0·1080
3000	+ 0·0752	+ 0·0965	+ 0·1329

Im Vergleich zu den Bestimmungen bei 19·18° (Tabelle 5) zeigen alle drei Elektrolyte bei 59·20° eine Abnahme des Druckeinflusses auf die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur. Da der Einfluss auf die Dissociation in unsern Lösungen zu vernachlässigen ist, und die Konzentrationsänderungen infolge der Kompression für alle Ionen die gleichen

sind, so verschieben sich mit steigender Temperatur auch die Kurven des Druckeinflusses auf die Ionenreibung zu kleinern Werten der Reibungsverminderung (vgl. Tabelle 6 und 9).

Bei den drei untersuchten Kaliumsalzen zeigt sich bei Steigerung der Temperatur eine stärkere Annäherung der Kurven der Druckänderungen der Ionenreibung für Salze mit grösserer Reibungsverminderung durch den Druck als für solche mit kleinerer. In der folgenden Tabelle sind angegeben die aus den Zahlenangaben der Tabellen 6 und 9 berechneten Abstände der Chlorkaliumkurven gegen die Bromkaliumkurven und die der Bromkaliumkurven gegen die Jodkaliumkurven für beide Versuchstemperaturen. Ferner sind angegeben die Quotienten $\frac{\Delta 20^0}{\Delta 60^0}$ dieser Abstände für beide Temperaturen als Mass der Annäherung der Kurven mit steigender Temperatur.

Tabelle 10.

$\frac{1}{\eta}\frac{\Delta \eta}{\Delta p}$ (*KBr* — *KCl*)

Druck	19·18°	59·20°	$\frac{\Delta 20^0}{\Delta 60^0}$
500	0·0057	0·0039	1·49
1000	0·0096	0·0072	1·33
1500	0·0152	0·0113	1·39
2000	0·0200	0·0138	1·45
2500	0·0228	0·0190	1·33
3000	0·0281	0·0213	1·32
		Mittel	1·39

$\frac{1}{\eta}\frac{\Delta \eta}{\Delta p}$ (*KJ* — *KBr*)

Druck	19·18°	59·20°	$\frac{\Delta 20^0}{\Delta 60^0}$
500	0·0074	0·0067	1·12
1000	0·0162	0·0139	1·17
1500	0·0234	0·0191	1·22
2000	0·0295	0·0275	1·15
2500	0·0350	0·0316	1·11
3000	0·0395	0·0364	1·09
		Mittel	1·14

Die Annäherung der Kurven von Chlorkalium und Bromkalium, die beiden Elektrolyte mit der grössern Reibungsverminderung der Ionen, ist grösser $\left(\frac{\Delta 20^0}{\Delta 60^0} = 1{\cdot}39\right)$ als die für Brom- und Jodkalium, die Elektrolyte mit der kleinern Verminderung der Ionenreibung $\left(\frac{\Delta 20^0}{\Delta 60^0} = 1{\cdot}14\right)$.

Hiernach schien eine Annäherung der Isothermen der Ionenreibung mit steigender Temperatur für alle Elektrolyte vorzuliegen in Analogie zur Annäherung der Temperaturkoeffizienten der Ionenreibung mit steigender Temperatur nach dem von Kohlrausch gefundenen Gesetz.

Später wurden zur Bestimmung des Druckeinflusses auf den Dissociationsgrad der Essigsäure 0·01 norm. Lösungen von Chlornatrium und Salzsäure bei 40° untersucht. Die relativen Widerstandsänderungen und die daraus berechneten Änderungen der Ionenreibung sind in Tabelle 11 mitgeteilt.

Tabelle 11.

$t = 40{\cdot}00°$. $v = 100$.

Druck	$\frac{R_p}{R_{p=1}}$		$\frac{1}{\eta}\cdot\frac{\Delta\eta}{\Delta p}$	
	NaCl	*HCl*	*NaCl*	*HCl*
1	1·0000	1·0000	0·0000	0·0000
500	0·9794	0·9626	+ 0·0004	— 0·0164
1000	0·9662	0·9278	+ 0·0049	— 0·0335
1500	0·9585	0·9039	+ 0·0132	— 0·0414
2000	0·9554	0·8842	+ 0·0247	— 0·0465
2500	0·9551	0·8659	+ 0·0373	— 0·0519
3000	0·9578	0·8497	+ 0·0517	— 0·0564

Tabelle 12 enthält die Differenzen der Werte von $\frac{1}{\eta}\,\frac{\Delta\eta}{\Delta p}$ für Chlornatrium und Salzsäure bei 19·18 und 40·00°; die Werte für 19·18° sind aus den in Tabelle 6 angegebenen Werten berechnet.

Tabelle 12.

$\frac{1}{\eta}\,\frac{\Delta\eta}{\Delta p}$ (*NaCl* — *HCl*)

Druck	19·18°	40·00°	$\frac{\Delta 20°}{\Delta 40°}$
500	0·0126	0·0168	0·72
1000	0·0296	0·0384	0·77
1500	0·0440	0·0546	0·80
2000	0·0617	0·0712	0·87
2500	0·0797	0·0892	0·89
3000	0·0959	0·1081	0·88
		Mittel	0·82

Im Gegensatz zu dem bis dahin Gefundenen zeigt Salzsäure, die von den untersuchten Elektrolyten den grössten Druckeinfluss auf die Ionenreibung hat, einen kleinern Temperaturkoeffizienten des Druckeinflusses als Chlornatrium; der Quotient $\frac{\Delta 20°}{\Delta 40°}$ ist für diese beiden Elek-

trolyte kleiner als 1. Die Isothermen der Ionenreibung entfernen sich also hier mit steigender Temperatur voneinander.

Die Abhängigkeit des Druckeinflusses auf das Leitvermögen von der Konzentration.

Über die Abhängigkeit des Druckeinflusses auf das Leitvermögen von der Konzentration liegt eine Arbeit von Röntgen aus dem Jahre 1893 vor. Röntgen hat zwei Gruppen von Elektrolyten untersucht, die sich ihrem Dissociationsgrade nach unterscheiden. Er bestimmte von den 0·001-norm. bis zu den gesättigten Lösungen den Einfluss einer Drucksteigerung von 500 Atm. auf das Leitvermögen der drei starken Elektrolyte Chlorkalium, Chlornatrium und Salzsäure und der drei Elektrolyte mittlerer Stärke, Zinksulfat, Schwefelsäure und Phosphorsäure.

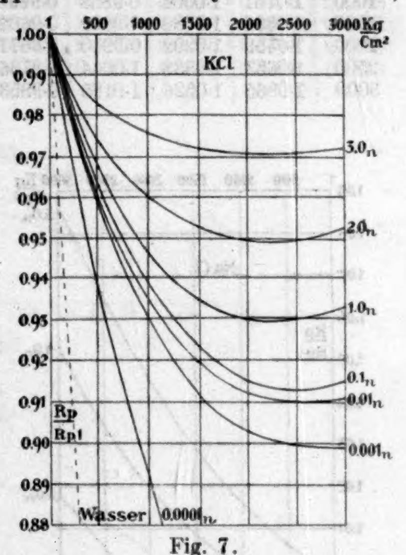


Fig. 7.

Um den Einfluss der Konzentration auf die Druckänderungen des Leitvermögens auch für höhere Drucke kennen zu lernen, wurden zunächst Chlorkalium, Chlornatrium und Salzsäure, später auch Zinksulfat in Konzentrationen von der 0·0001-norm. bis zur jeweilig gesättigten Lösung untersucht. Die Tabellen 13, 14 und 15 enthalten die Versuchsergebnisse für die Chlorkalium-, Chlornatrium- und Salzsäurelösungen. Fig. 7, 8 und 9 zeigen die Isothermen der Druckänderungen des Widerstandes für die verschiedenen Konzentrationen.

Tabelle 13. (Fig. 7).

KCl $t = 19{\cdot}18^0$ $\frac{R_p}{R_{p=1}}$.

Druck	3·0-norm.	2·0-norm.	1·0-norm.	0·1-norm.	0·01-norm.	0·001-norm.	0·0001-norm.
1	1·0000	1·0000	1·0000	1·0000	1·0000	1·0000	1·0000
500	0·9821	0·9728	0·9673	0·9636	0·9612	0·9581	0·9369
1000	0·9763	0·9596	0·9455	0·9379	0·9350	0·9305	0·8932
1500	0·9720	0·9527	0·9354	0·9231	0·9194	0·9112	0·8528
2000	0·9708	0·9493	0·9295	0·9150	0·9117	0·9027	0·8221
2500	0·9708	0·9492	0·9303	0·9128	0·9100	0·8995	0·7993
3000	0·9719	0·9527	0·9327	0·9157	0·9103	0·8989	0·7804

Tabelle 14. (Fig. 8).

$NaCl \quad t = 19{\cdot}18° \quad \frac{R_p}{R_{p=1}}.$

Druck	5·0-norm.	4·0-norm.	3·0-norm.	2·0-norm.	1·0-norm.	0·1-norm.	0·01-norm.	0·001-norm.	0·0001-norm.
1	1·0000	1·0000	1·0000	1·0000	1·0000	1·0000	1·0000	1·0000	1·0000
500	1·0056	0·9964	0·9881	0·9794	0·9728	0·9643	0·9634	0·9602	0·9402
1000	1·0161	1·0004	0·9853	0·9696	0·9546	0·9406	0·9402	0·9332	0·8890
1500	1·0300	1·0080	0·9869	0·9662	0·9444	0·9257	0·9242	0·9162	0·8460
2000	1·0459	1·0202	0·9940	0·9677	0·9414	0·9205	0·9183	0·9088	0·8100
2500	1·0653	1·0338	1·0044	0·9736	0·9428	0·9205	0·9179	0·9065	0·7893
3000	1·0865	1·0526	1·0185	0·9853	0·9496	0·9224	0·9201	0·9069	0·7723

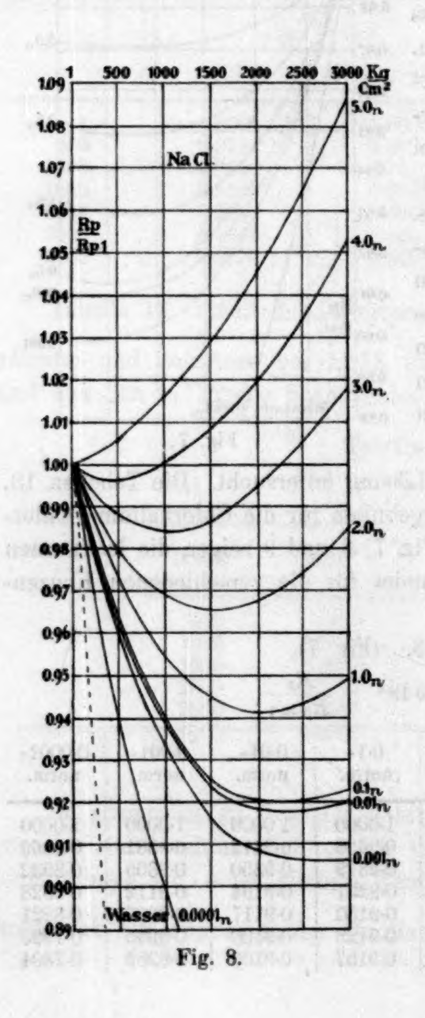


Fig. 8.

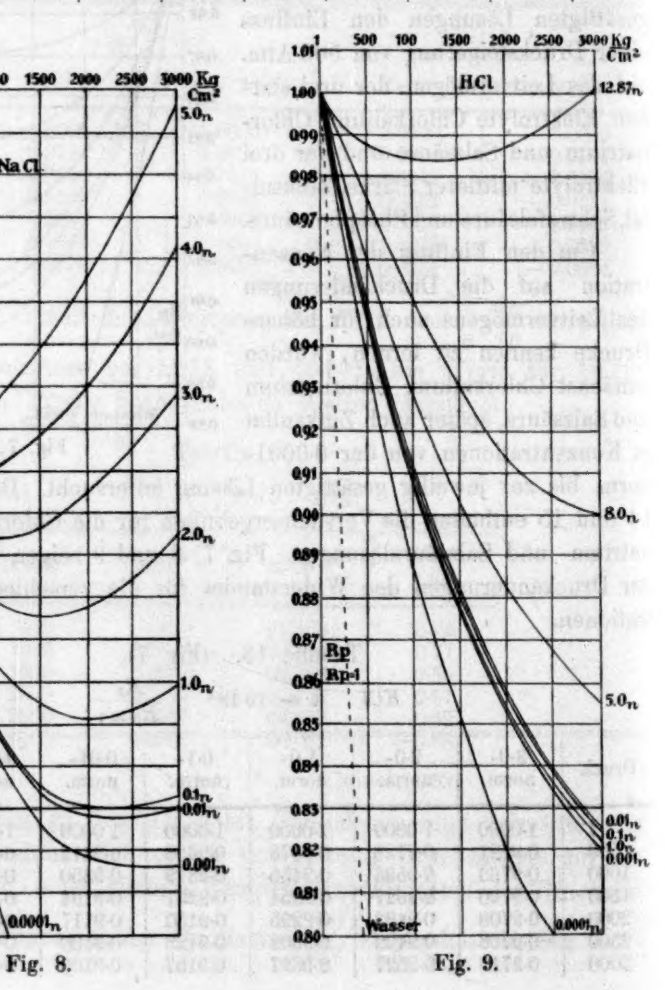


Fig. 9.

Tabelle 15. (Fig. 9).

HCl $t = 19{\cdot}18°$ $\frac{R_p}{R_{p=1}}$.

Druck	12·87-norm.	8·0-norm.	5·0-norm.	1·0-norm.	0·5-norm.	0·1-norm.	0·01-norm.	0·001-[1]) norm.	0·0001-[1]) norm.
1	1·0000	1·0000	1·0000	1·0000	1·0000	1·0000	1·0000	1·0000	1·0000
500	0·9877	0·9723	0·9608	0·9482	0·9486	0·9496	0·9508	0·9490	0·9362
1000	0·9845	0·9508	0·9275	0·9081	0·9084	0·9095	0·9106	0·9092	0·8888
1500	0·9838	0·9305	0·9027	0·8777	0·8778	0·8791	0·8802	0·8779	0·8538
2000	0·9861	0·9139	0·8840	0·8555	0·8558	0·8568	0·8566	0·8540	0·8179
2500	0·9924	0·9041	0·8679	0·8352	0·8356	0·8375	0·8382	0·8348	0·8000
3000	1·0016	0·9001	0·8544	0·8210	0·8217	0·8234	0·8242	0·8199	0·7819

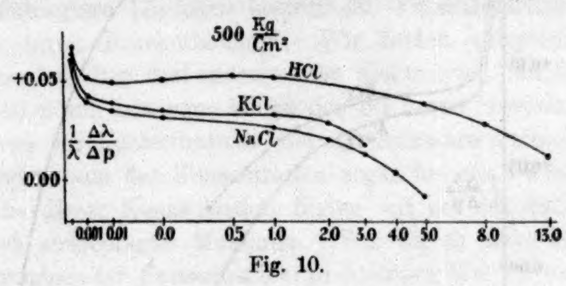


Fig. 10.

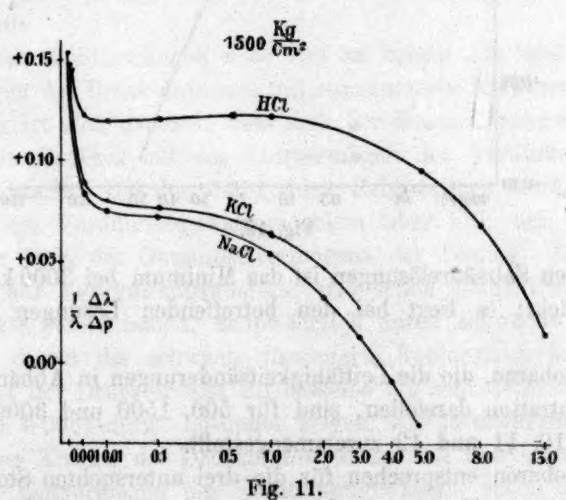


Fig. 11.

Bei allen drei untersuchten Stoffen verschieben sich die Isothermen des Druckeinflusses mit steigender Konzentration zu kleinern Werten

[1]) Die stark verdünnten Salzsäurelösungen zeigten bei der Kontrollmessung eine Vergrösserung des Widerstandes infolge einer Reaktion zwischen Salzsäure und Quecksilber. Die zum Schluss erhaltene Abweichung wurde auf die experimentell bestimmten Werte der Druckänderungen für die verschiedenen Drucke verteilt.

der Widerstandsänderung. Die Widerstandsminima auf den Isothermen verschieben sich mit steigender Konzentration zu kleinern Drucken. Bei den verdünnten Lösungen von Chlornatrium und Chlorkalium und

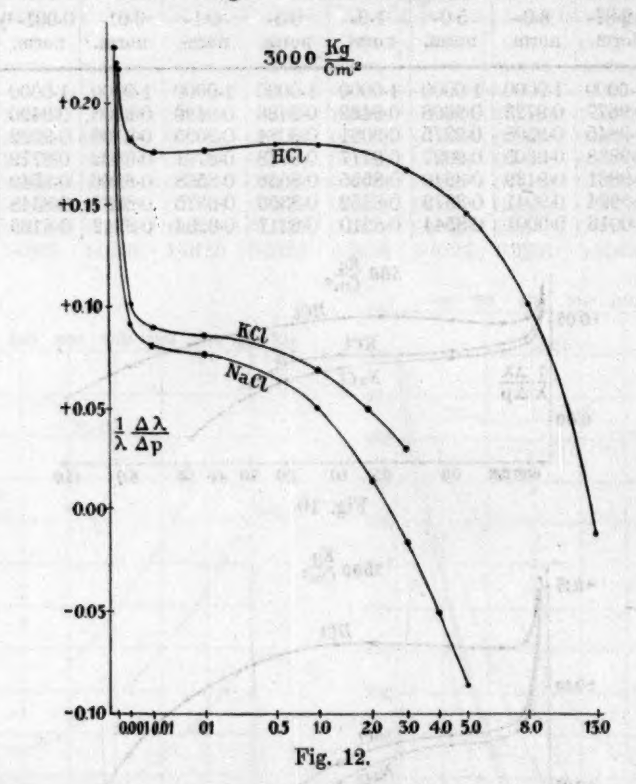


Fig. 12.

bei fast allen Salzsäurelösungen ist das Minimum bei 3000 kg/qcm noch nicht erreicht; es liegt bei den betreffenden Lösungen bei höhern Drucken.

Die Isobaren, die die Leitfähigkeitsänderungen in Abhängigkeit von der Konzentration darstellen, sind für 500, 1500 und 3000 kg/qcm in den Figg. 10, 11 und 12 zusammengestellt.

Die Isobaren entsprechen für die drei untersuchten Stoffe für alle Drucke dem von Tammann für stark dissociierte Elektrolyte aufgestellten Typus. Tammann[1]) beschreibt und erklärt diese Kurven folgendermassen: „Bei Lösungen, deren k (Dissociationskonstante) grösser als 1 ist, wird der Dissociationsgrad durch die Drucksteigerung nicht beeinflusst; demgemäss wird die Kurve des Druckeinflusses auf das

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 17, 728 (1895).

Leitvermögen anfänglich parallel der Abszissenachse in der Höhe des Wertes 4·5% (für 500 Atm. und +15°) gehen, dann, wie mit steigender Konzentration ΔK merkliche Werte zu bekommen beginnt, wird die Kurve anfangen, sich zur Abszissenachse zu biegen, weil der Druckeinfluss auf die Viskosität abnimmt, und die Volumenverminderung durch die Drucksteigerung sich verringert. Geht schliesslich bei wachsendem ΔK die Viskositätserniedrigung der Lösung bei Drucksteigerung in eine Erhöhung über, so kann die durch dieselbe bedingte Vermehrung der Ionenreibung die das Leitvermögen verbessernden Ursachen überwiegen, die Kurve schneidet die Abszissenachse, und bei noch konzentriertern Lösungen beginnt die Verschlechterung des Leitvermögens durch Druckerhöhung". Wir finden entsprechend diesen Forderungen bei allen drei untersuchten Elektrolyten den Druckeinfluss von den 0·01-norm. Lösungen bis zu den 0·1-norm. im wesentlichen unabhängig von der Konzentration. Bei der Salzsäure erstreckt sich diese Unabhängigkeit von der Konzentration sogar bis zur 1·0-norm. Lösung. In der Nähe dieser Konzentration finden wir bei den Salzsäurekurven ein schwach ausgeprägtes Maximum. Von da ab sinkt der Druckeinfluss mit wachsender Konzentration zu kleinern Werten und wird teilweise negativ.

Von den Verdünnungen $v = 100$ an zeigen alle drei Elektrolyte ein Ansteigen des Druckeinflusses mit zunehmender Verdünnung. Dieser Anstieg erklärt sich dadurch, dass sich bei diesen Lösungen schon der Einfluss des Druckes auf das Leitvermögen des Verdünnungswassers bemerkbar macht. Bei den 0·001-norm. Salzlösungen beträgt das Leitvermögen des Verdünnungswassers schon über 1%, bei den 0·0001-norm. über 10% des Gesamtleitvermögens der Lösung. Da das Leitvermögen des Verdünnungswassers, wie schon Bogojawlenski und Tammann[1]) betont haben, hauptsächlich durch schwache Elektrolyte, vor allem durch die schwach dissociierte Kohlensäure hervorgerufen wird, so ist der Druckeinfluss auf dasselbe ein sehr beträchtlicher. Besonders die 0·0001-norm. Lösungen zeigen, wie zu erwarten, einen sehr bedeutenden Anstieg des Druckeinflusses auf das Leitvermögen, da bei ihnen das Leitvermögen des Verdünnungswassers schon über $^1/_{10}$ der Leitfähigkeit der Lösung ausmacht.

Um nun einen Vergleich der Zunahmen der Druckänderungen des Leitvermögens der stark verdünnten Lösungen infolge des Einflusses des Verdünnungswassers untereinander und mit den Druckänderungen des Widerstandes des Verdünnungswassers selbst zu ermöglichen, wur-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **27**, **464** (1898).

den sämtliche 0·001 und 0·0001-norm. Lösungen mit Wasser von demselben Destillat hergestellt. Bogojawlenski und Tammann[1]) hatten nämlich schon gefunden, dass der Druckeinfluss auf das Leitvermögen des reinen Wassers sich mit der Leitfähigkeit desselben stark ändert; sodann fanden sie die Grösse des Druckeinflusses noch von manchen Zufälligkeiten abhängig, indem sich z. B. zeigte, dass zwei Proben Wasser von gleichem Leitvermögen unter Umständen ganz verschiedenen Druckeinfluss hatten. Da sich das Leitvermögen des im Silberkühler nach Hulett destillierten und in Flaschen aus Jenaer Glas aufbewahrten Wassers in den ersten Tagen beträchtlich änderte — von $1{\cdot}2 \,.\, 10^{-6}$ stieg es in drei Tagen auf $1{\cdot}6 \,.\, 10^{-6}$ —, dann aber längere Zeit ziemlich konstant blieb, wurde eine zur Herstellung sämtlicher verdünnten Lösungen ausreichende Menge Wasser mehrere Tage stehen gelassen. Dann wurden mit diesem Wasser die ganz verdünnten Lösungen hergestellt, und deren Widerstandsänderungen unter Druck untersucht. Eine Probe dieses Wassers wurde ebenfalls auf seine Leitfähigkeitsbeeinflussung durch den Druck geprüft; die Resultate sind in der folgenden Tabelle angegeben:

Tabelle 16.

$t = 19{\cdot}18^{\circ}$.

Druck	$\frac{1}{\lambda'}\frac{\Delta\lambda'}{\Delta p}$
1	0·000
500	0·225
1000	0·392
1500	0·527
2000	0·634
2500	0·740
3000	0·814

Der Anfang der Isotherme der Widerstandsänderungen des Wassers ist in Fig. 7, 8 und 9 eingezeichnet.

In der Gleichung (1) für den Druckeinfluss auf das Leitvermögen:

$$\frac{1}{\lambda}\cdot\frac{\Delta\lambda}{\Delta p} = \frac{1}{v}\cdot\frac{\Delta v}{\Delta p} + \frac{1}{\eta}\frac{\Delta\eta}{\Delta p} + \frac{1}{\alpha}\frac{\Delta\alpha}{\Delta p} + \frac{\lambda'}{\lambda}\cdot\frac{1}{\lambda'}\frac{\Delta\lambda'}{\Delta p}$$

hat das letzte Glied, das den Anstieg des Druckeinflusses auf das Leitvermögen infolge der Änderung des Dissociationsgrades des Lösungsmittels durch den Druck angibt, merkliche Werte nur für sehr starke Verdünnungen. Da bei unsern wässerigen Lösungen der Anstieg des Druckeinflusses auf das Leitvermögen schon viel früher eintritt, als es nach dem Dissociationszustande des absolut reinen Wassers zu erwarten

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 27, 465 u. 466 (1898).

ist, so müssen wir in der Gleichung (1) α', den Dissociationsgrad des reinen Wassers, ersetzen durch λ', das durch Beimengungen bedingte Leitvermögen des zur Verdünnung benutzten Wassers. Von einer gewissen Verdünnung, etwa $v = 100$, an können wir die Änderung des Leitvermögens infolge des Druckeinflusses auf das Volumen der Lösung, die Ionenreibung und die Dissociation des gelösten Elektrolyten als konstant für fortschreitende Verdünnung ansehen. Bei weiterer Verdünnung behalten also die drei ersten Glieder ihre Werte bei; ihre Summe $\left(\frac{1}{v}\frac{\Delta v}{\Delta p}+\frac{1}{\eta}\cdot\frac{\Delta \eta}{\Delta p}+\frac{1}{\alpha}\cdot\frac{\Delta \alpha}{\Delta p}\right)$ ist angenähert gleich dem Druckeinfluss auf das Leitvermögen einer 0·01-norm. Lösung $\left(\frac{1}{\lambda}\cdot\frac{\Delta \lambda}{\Delta p}\right)_{v=100}$. Nur das letzte Glied $\frac{\lambda'}{\lambda}\cdot\frac{1}{\lambda'}\cdot\frac{\Delta \lambda'}{\Delta p}$ ändert noch seinen Wert mit steigender Verdünnung. Wir können also für sehr starke Verdünnungen die Gleichung (1) in der Form schreiben:

$$\frac{1}{\lambda}\cdot\frac{\Delta \lambda}{\Delta p}-\left(\frac{1}{\lambda}\cdot\frac{\Delta \lambda}{\Delta p}\right)_{v=100}=\frac{\lambda'}{\lambda}\cdot\frac{1}{\lambda'}\frac{\Delta \lambda'}{\Delta p}. \qquad (2)$$

Da nach Tabelle 16 der Druckeinfluss auf das Leitvermögen des Verdünnungswassers ein sehr starker ist, so nimmt mit steigender Verdünnung, mit Zunahme des Bruches $\frac{\lambda'}{\lambda}$, der den Anteil des Verdünnungswassers an der Stromleitung angibt, das Glied $\frac{\lambda'}{\lambda}\cdot\frac{1}{\lambda'}\frac{\Delta \lambda'}{\Delta p}$ schnell recht beträchtliche Werte an, die bald die der andern Glieder der Gleichung (1) an Grösse bedeutend übertreffen. Dieses starke Hervortreten des vierten Gliedes in Gleichung (1) zeigt sich schon deutlich bei den 0·0001-norm. Lösungen der untersuchten Elektrolyte. Die in Figg. 7, 8 und 9 gezeichneten Isothermen der Widerstandsänderungen für die 0·0001-norm. Lösungen verlaufen bedeutend steiler als die Isothermen für die 0·001-norm.; sie besitzen auch bei Chlornatrium und Chlorkalium kein Minimum des Widerstandes und nähern sich einander für die verschiedenen Elektrolyte im Vergleich zu den Kurven für die konzentriertern Lösungen.

Wir können nun die Ausdrücke auf den beiden Seiten der Gleichung (2) einzeln bestimmen. Die linke Seite finden wir aus unsern Versuchsresultaten durch Subtraktion der Werte der Druckänderungen des Widerstandes für die 0·01-norm. Lösungen von denen der 0·001 und der 0·0001-norm. Die Werte für den Ausdruck auf der rechten Seite, $\frac{\lambda'}{\lambda}\cdot\frac{1}{\lambda'}\frac{\Delta \lambda'}{\Delta p}$, können wir berechnen, da wir λ, λ' und $\frac{1}{\lambda'}\frac{\Delta \lambda'}{\Delta p}$

(Tabelle 16) kennen. Soll der vierte Summand in der Gleichung (1) tatsächlich den Zuwachs des Druckeinflusses auf das Leitvermögen für sehr hohe Verdünnungen angeben, so müssen die für die beiden Seiten der Gleichung (2) gefundenen Werte für gleiche Drucke einander gleich sein. In der folgenden Tabelle sind die für $\frac{1}{\lambda}\frac{\Delta\lambda}{\Delta p} - \left(\frac{1}{\lambda}\frac{\Delta\lambda}{\Delta p}\right)_{v=100}$ und die für $\frac{\lambda'}{\lambda}\cdot\frac{1}{\lambda'}\frac{\Delta\lambda'}{\Delta p}$ bestimmten Werte zusammengestellt und durch Bildung der Differenzen miteinander verglichen worden.

Tabelle 17.

Druck	$\frac{1}{\lambda}\cdot\frac{\Delta\lambda}{\Delta p}$ (0·001 — 0·01)	$\frac{\lambda'}{\lambda}\cdot\frac{1}{\lambda'}\frac{\Delta\lambda'}{\Delta p}$	Δ	$\frac{1}{\lambda}\cdot\frac{\Delta\lambda}{\Delta p}$ (0·0001 — 0·01)	$\frac{\lambda'}{\lambda}\cdot\frac{1}{\lambda'}\frac{\Delta\lambda'}{\Delta p}$	Δ
KCl. 0·001-norm.	$\lambda = 127{\cdot}6 . 10^{-6}$; $\lambda' = 1{\cdot}6 . 10^{-6}$; $\frac{\lambda'}{\lambda} = 0{\cdot}013$			0·0001-norm.	$\lambda = 12{\cdot}9 . 10^{-6}$; $\lambda' = 1{\cdot}6 . 10^{-6}$; $\frac{\lambda'}{\lambda} = 0{\cdot}13$	
500	0·0031	0·0029	0·0002	0·024	0·029	0·005
1000	0·0045	0·0051	0·0006	0·042	0·051	0·009
1500	0·0082	0·0068	0·0014	0·066	0·068	— 0·002
2000	0·0090	0·0083	0·0007	0·090	0·083	0·007
2500	0·0105	0·0096	0·0009	0·111	0·096	0·015
3000	0·0114	0·0106	0·0008	0·130	0·106	0·024
$NaCl$. 0·001-norm.	$\lambda = 108 . 10^{-6}$; $\lambda' = 1{\cdot}6 . 10^{-6}$; $\frac{\lambda'}{\lambda} = 0{\cdot}0148$			0·0001-norm.	$\lambda = 11 . 10^{-6}$; $\lambda' = 1{\cdot}6 . 10^{-6}$; $\frac{\lambda'}{\lambda} = 0{\cdot}146$	
500	0·0032	0·0034	— 0·0002	0·023	0·033	0·010
1000	0·0070	0·0059	0·0011	0·051	0·057	0·006
1500	0·0080	0·0079	— 0·0001	0·078	0·077	0·002
2000	0·0095	0·0095	0·0000	0·108	0·093	0·015
2500	0·0114	0·0111	0·0003	0·128	0·108	0·020
3000	0·0132	0·0122	0·0010	0·143	0·119	0·024
HCl. 0·001-norm.	$\lambda = 377 . 10^{-6}$; $\lambda' = 1{\cdot}6 . 10^{-6}$; $\frac{\lambda'}{\lambda} = 0{\cdot}0043$			0·0001-norm.	$\lambda = 38 . 10^{-6}$; $\lambda' = 1{\cdot}6 . 10^{-6}$; $\frac{\lambda'}{\lambda} = 0{\cdot}043$	
500	0·0018	0·0010	0·0008	0·015	0·010	0·005
1000	0·0014	0·0017	— 0·0003	0·022	0·017	0·005
1500	0·0023	0·0022	0·0001	0·026	0·022	0·004
2000	0·0026	0·0027	— 0·0001	0·038	0·027	0·011
2500	0·0034	0·0031	0·0003	0·038	0·031	0·007
3000	0·0043	0·0035	0·0008	0·042	0·035	0·007

Bei den 0·001-norm. Lösungen liegen die Abweichungen Δ vollkommen innerhalb der Fehlergrenzen der Widerstandsbestimmung. Bei den 0·0001-norm. Lösungen sind die Abweichungen beträchtlich grösser, doch sind dieselben noch nicht so stark, dass die Gültigkeit der Glei-

chung (2) und damit die Richtigkeit des in Gleichung (1) für verdünnte Lösungen zuzufügenden Gliedes $\frac{\lambda'}{\lambda} \cdot \frac{1}{\lambda'} \frac{\Delta \lambda'}{\Delta p}$ in Frage gestellt werden müsste.

Die nach der Formel $\frac{\lambda'}{\lambda} \cdot \frac{1}{\lambda'} \frac{\Delta \lambda'}{\Delta p}$ berechneten Werte sind für höhere Drucke durchweg kleiner als die aus den Leitfähigkeitsisothermen abgeleiteten; der Grund dieser Abweichungen ist vermutlich der, dass infolge einer zufälligen Verunreinigung die für den Druckeinfluss auf das Leitvermögen des Verdünnungswassers bestimmten Werte $\frac{1}{\lambda'} \frac{\Delta \lambda'}{\Delta p}$ zu klein sind.

Röntgen[1]) hatte bei seinen Untersuchungen gefunden, dass die Isobaren, die die Leitfähigkeitsbeeinflussung durch den Druck in Abhängigkeit von der Konzentration für 500 Atm. geben — nach Kohlrauschs Vorgang sind die dritten Wurzeln der Konzentrationen als Abszissen aufgetragen — alle auf einen Punkt der Ordinatenachse hinweisen, dessen Ordinate (4·5% für $+15^{0}$) sich zusammensetzt aus der Volumenkompression des Wassers (2·2%) und der Änderung der innern Reibung des Wassers nach Cohen (2·3%). Dieses Resultat schien den Forderungen der Theorie zu entsprechen, da bei den hohen Verdünnungen praktisch schon unter Atmosphärendruck alle Moleküle des gelösten Stoffes dissociiert sind, und infolgedessen der Druckeinfluss auf die Dissociation des gelösten Elektrolyten verschwindend sein muss. Tammann wies darauf hin, dass der von Röntgen angegebene Punkt der Ordinatenachse bei fortschreitender Verdünnung in Wirklichkeit nicht erreicht wird, weil für stark verdünnte Lösungen als vierter Summand in der Gleichung (1) noch der Druckeinfluss auf das Leitvermögen des Lösungsmittels ins Gewicht fallen muss. Die Kurven nähern sich hiernach als Grenzwert für unendliche Verdünnung dem Druckeinfluss auf das Leitvermögen des reinen Wassers. Schon Tammann[2]) bestätigte diese Annahme durch in Gemeinschaft mit Bogojawlenski ausgeführte Versuche, und auch die Resultate meiner Untersuchungen zeigen von der Verdünnung $v = 100$ an ein starkes Ansteigen des Druckeinflusses infolge des Druckeinflusses auf das Leitvermögen des Verdünnungswassers.

---

[1]) Göttinger Nachrichten 1893, 509.

[2]) Bogojawlensky u. Tammann, Zeitschr. f. physik. Chemie 27, 463 bis 466 (1898).

Für Konzentrationen, in denen sich der Druckeinfluss auf das Leitvermögen des Verdünnungswassers noch nicht bemerkbar macht ($v \leq 100$), war nach der von Röntgen bei 500 Atm. für die Isobaren der Leitfähigkeitsänderungen gefundenen Gesetzmässigkeit zu erwarten, dass sich auch für höhere Drucke ein gemeinsamer Ursprungspunkt der Isobaren auf der Achse der Leitfähigkeitsänderungen angeben liesse, dessen Ordinate bestimmt ist durch die Druckänderungen des Volumens und der innern Reibung des reinen Wassers für den betreffenden Druck. Vergleichen wir nun die Isobaren der drei untersuchten starken Elektrolyte, die in den Figg. 10, 11 und 12 für die Drucke von 500, 1500 und 3000 kg/qcm zusammengestellt sind, bis zu den Verdünnungen $v = 100$ miteinander, so deuten die Kurven für 500 kg/qcm in Übereinstimmung mit Röntgens Resultat angenähert auf den gleichen Punkt der Ordinatenachse. Für die beiden höhern Drucke lässt sich aber ein ähnlicher gemeinsamer Ursprungspunkt auf der Ordinatenachse nicht mehr angeben; besonders stark weichen die Isobaren der Salzsäure von den Kurven für die beiden Neutralsalze ab. Die Gesetzmässigkeit, die Röntgen für die Isobaren der verschiedenen Elektrolyte bezüglich eines gemeinsamen Ursprungspunktes auf der Achse der Leitfähigkeitsänderungen für eine Drucksteigerung von 500 Atm. gefunden hatte, würde umso besser zutreffen, bei umso kleinern Drucken man die Isobaren des Druckeinflusses auf das Leitvermögen in Abhängigkeit von der Konzentration für verschiedene stark-dissociierte Elektrolyte miteinander vergleichen würde. Es handelt sich also bei der von Röntgen aufgefundenen Gesetzmässigkeit um ein Grenzgesetz für kleine Drucke.

Es wurde noch der Druckeinfluss auf das Leitvermögen eines Elektrolyten mittlerer Stärke, Zinksulfat, in Abhängigkeit von der Konzentration untersucht. Tabelle 18 enthält die Versuchsergebnisse.

Tabelle 18.

$t = 19.18^{\circ}$. $\frac{R_p}{R_{p=1}}$.

Druck	5·9-norm.	2·95-norm.	1·475-norm.	0·59-norm.	0·204-norm.	0·01-norm.	0·001-norm.	0·0001-norm.
1	1·0000	1·0000	1·0000	1·0000	1·0000	1·0000	1·0000	1·0000
500	0·9833	0·9410	0·9185	0·9057	0·9097	0·9331	0·9539	0·9359
1000	0·9747	0·8987	0·9608	0·8381	0·8431	0·8854	0·9141	0·8844
1500	0·9716	0·8669	0·8172	0·7880	0·7940	0·8531	0·8901	0·8429
2000	0·9712	0·8452	0·8889	0·7546	0·7615	0·8322	0·8728	0·8071
2500	0·9751	0·8301	0·7676	0·7304	0·7389	0·8199	0·8620	0·7764
3000	0·9825	0·8199	0·7518	0·7129	0·7219	0·8127	0·8544	0·7473

Die Isobaren (Fig. 13) entsprechen dem von Tammann für Elektrolyte mittlerer Stärke aufgestellten Kurventypus II[1]). Mit zunehmender Konzentration wächst zwar der Druckeinfluss auf den Dissociationsgrad recht beträchtlich, sobald aber ΔK mit steigender Konzentration merkliche Werte bekommt, nimmt die Volumenverkleinerung der Lösung durch Drucksteigerung ab, und die Verringerung der Ionenreibung wird kleiner, bzw. nimmt die Ionenreibung bei genügender Konzentration mit steigendem Druck zu. Anfänglich, bei kleinern Konzentrationen, wirken alle drei Druckänderungen im gleichen Sinne der Vergrösserung der Leitfähigkeit, mit zunehmender Konzentration aber wirkt die Vergrösserung der Ionenreibung den beiden andern, das Leitvermögen verbessernden Einflüssen so stark entgegen, dass der Druckeinfluss zu kleinern Werten sinken muss. Die Isobaren des Druckeinflusses auf das Leitvermögen müssen infolgedessen bei den mittelstarken Elektrolyten ein deutlich ausgeprägtes Maximum zeigen. Diese Forderung findet sich beim Zinksulfat experimentell bestätigt; das Maximum des Druckeinflusses liegt hier für 19·18° bei der 0·4-norm. Lösung für alle Drucke (vgl. Fig. 13).

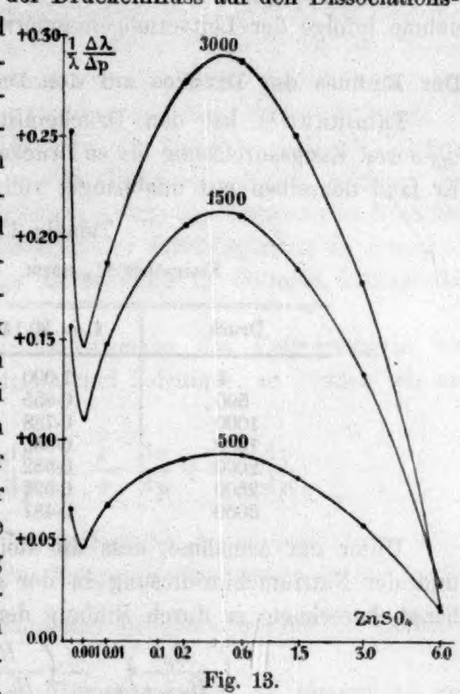


Fig. 13.

Die 0·001-norm. Lösung [α[2]) = 0·84] zeigt wegen der starken Abnahme des Druckeinflusses auf die Ionisation des Zinksulfates gegen die 0·01-norm. Lösung (α = 0·63) noch eine bedeutende Verkleinerung des Druckeinflusses, obwohl sich hier schon analog den Resultaten für die starken Elektrolyte der Druckeinfluss auf das Leitvermögen des Verdünnungswassers bemerkbar macht. Bei der 0·0001-norm. Zinksulfatlösung (α = 0·93) erhalten wir dagegen einen bedeutenden Anstieg

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 17, 728 (1895).

[2]) Die Werte von α, dem Dissociationsgrad unter Atmosphärendruck, sind aus den von Kohlrausch bestimmten Werten des molekularen Leitvermögens von Zinksulfat berechnet.

des Druckeinflusses auf das Leitvermögen gegen die 0·001-norm. Lösung, da die Abnahme des Druckeinflusses infolge der Verkleinerung der Druckänderung des Dissociationsgrades zurücktritt gegen die Zunahme infolge der Leitvermögensänderung des Verdünnungswassers.

Der Einfluss des Druckes auf den Dissociationsgrad der Essigsäure.

Tammann[1]) hat den Druckeinfluss auf den Widerstand einer $^1/_{10}$-norm. Essigsäurelösung bis zu Drucken von 4000 kg / qcm untersucht. Er fand denselben fast unabhängig von der Temperatur.

Tabelle 19.

Essigsäure $^1/_{10}$-norm. $\frac{R_p}{R_{p=1}}$.

Druck	$t = 20{\cdot}14^0$	$t = 40{\cdot}07^0$
1	1·000	1·000
500	0·855	0·862
1000	0·738	0·742
1500	0·650	0·653
2000	0·582	0·588
2500	0·526	0·532
3000	0·487	0·490

Unter der Annahme, dass die Reibung der Ionen der Essigsäure und der Natriumchloridlösung in der gleichen Weise vom Druck abhängt, berechnete er durch Bildung der Differenzen:

$$\left(\frac{R_p}{R_{p=1}}\right)_{NaCl} - \left(\frac{R_p}{R_{p=1}}\right)_{\text{Essigsäure}}$$

die Änderungen des Dissociationsgrades der Essigsäure durch den Druck. Diese aus den Leitvermögensbeeinflussungen gewonnenen Resultate verglich er mit den Werten, die er mit Hilfe der Planckschen Formel für die Abhängigkeit des Dissociationsgrades vom Druck $\frac{d \log \text{nat} K}{dp} = -\frac{\Delta v}{1000 RT}$ berechnet hatte. Er fand bei 20° eine befriedigende Übereinstimmung, bei 0 und 40° jedoch erhebliche Abweichungen; und zwar zeigten die aus den Leitfähigkeitsbestimmungen gefundenen Änderungen des Dissociationsgrades ein Anwachsen derselben mit steigender Temperatur, während nach der Formel Plancks eine Abnahme des Druckeinflusses auf die Dissociationskonstante bei Temperatursteigerung zu erwarten ist.

Tammann nahm als Grund für diese Abweichungen an, dass der Druckeinfluss auf die Ionenreibung für Chlornatrium und Essigsäure

[1]) Wied. Ann. 69, 767 (1899).

nicht der gleiche ist. In einem frühern Kapitel haben wir nun gesehen, dass tatsächlich der Druckeinfluss auf die Ionenreibung ein wechselnder für die verschiedenen Ionen ist. Kennen wir aber den Druckeinfluss auf das Leitvermögen und damit auch auf die Ionenreibung für die 0·01-norm. Lösung von Natriumacetat, so können wir den Druckeinfluss auf die Ionenreibung der Essigsäure bestimmen, da wir ja die Differenz der Beeinflussung des Natrium- und des Wasserstoffions aus den Bestimmungen für Chlornatrium und Salzsäure für 20° kennen. Die Volumenänderungen infolge der Kompression brauchen wir nicht von den Druckänderungen der Leitfähigkeiten in Abzug zu bringen, da sie für alle bei der Berechnung in Betracht kommenden Lösungen die gleichen sind.

Kennen wir also die Druckänderungen des Leitvermögens von essigsaurem Natrium, Chlornatrium und Salzsäure, so können wir aus denselben:

$$\frac{1}{\lambda}\cdot\frac{\Delta\lambda}{\Delta p} - \frac{1}{\alpha}\cdot\frac{\Delta\alpha}{\Delta p} = \frac{1}{v}\cdot\frac{\Delta v}{\Delta p} + \frac{1}{\eta}\cdot\frac{\Delta\eta}{\Delta p}$$

für die Essigsäure berechnen. Die Differenzen der so berechneten Werte gegen die experimentell für die Essigsäure bestimmten Leitfähigkeitsänderungen $\left(\frac{1}{\lambda}\cdot\frac{\Delta\lambda}{\Delta p}\right)$ geben dann den Druckeinfluss auf die Dissociation der Essigsäure $\left(\frac{1}{\alpha}\cdot\frac{\Delta\alpha}{\Delta p}\right)$. Um entscheiden zu können, ob entsprechend der Planckschen Formel eine Abnahme des Druckeinflusses auf den Dissociationsgrad mit steigender Temperatur eintritt, wurden die Bestimmungen bei zwei Temperaturen + 19·18 und + 40·00° ausgeführt.

Versuchsergebnisse.

Tabelle 20.

$t = 19{\cdot}18^\circ$. $\frac{R_p}{R_{p-1}}$.

Druck	0·01-norm. $NaCl$	0·01-norm. HCl	0·01-norm. $NaOOCCH_3$
1	1·0000	1·0000	1·0000
500	0·9634	0·9508	0·9721
1000	0·9402	0·9106	0·9550
1500	0·9242	0·8802	0·9463
2000	0·9183	0·8566	0·9444
2500	0·9179	0·8382	0·9448
3000	0·9201	0·8242	0·9478

$t = 40{\cdot}00°$.

Druck	0·01-norm. $NaCl$	0·01-norm. HCl	0·01-norm. $NaOOCCH_3$
1	1·0000	1·0000	1·0000
500	0·9794	0·9626	0·9857
1000	0·9662	0·9278	0·9795
1500	0·9585	0·9039	0·9778
2000	0·9554	0·8842	0·9801
2500	0·9551	0·8659	0·9861
3000	0·9578	0·8497	0·9940

Hieraus können wir nun in der angedeuteten Weise die Änderungen des Dissociationsgrades durch den Druck berechnen. Die zu den Werten von $\frac{1}{\alpha} \cdot \frac{\Delta \alpha}{\Delta p}$ in Klammern zugefügten Zahlen, sind die von Tammann nach Planck berechneten Resultate. Zu bemerken ist, dass dieselben mit nicht unbeträchtlichen Fehlern behaftet sein können; die Änderungen von Δv mit der Temperatur sind zwar mit genügender Genauigkeit bekannt, — sie gehen für verdünnte Lösungen denen der Volumenänderungen bei der Kompression von Wasser parallel —[1]); die absoluten Werte von Δv sind dagegen nur unsicher aus den Volumenänderungen bei der Neutralisation der Essigsäure mit Natronlauge bestimmt.

Tabelle 21.

$t = 19{\cdot}18°$.

Druck	$\left(\frac{R_p}{R_{p=1}}\right)_{NaCl} - \left(\frac{R_p}{R_{p=1}}\right)_{HCl}$	$\left(\frac{R_p}{R_{p=1}}\right)_{NaOOCCH_3} - \left[\left(\frac{R_p}{R_{p=1}}\right)_{NaCl} - \left(\frac{R_p}{R_{p=1}}\right)_{HCl}\right] = \left(\frac{1}{v}\cdot\frac{\Delta v}{\Delta p} + \frac{1}{\eta}\cdot\frac{\Delta \eta}{\Delta p}\right)_{CH_3COOH}$	$\left(\frac{R_p}{R_{p=1}}\right)_{CH_3COOH} - \left(\frac{1}{v}\cdot\frac{\Delta v}{\Delta p} + \frac{1}{\eta}\cdot\frac{\Delta \eta}{\Delta p}\right)_{CH_3COOH} = \left(\frac{1}{\alpha}\cdot\frac{\Delta \alpha}{\Delta p}\right)_{CH_3COOH}$	
1	0·0000	1·0000	0·000	
500	0·0126	0·9595	0·105	(0·100)
1000	0·0296	0·9254	0·187	(0·169)
1500	0·0440	0·9023	0·252	
2000	0·0617	0·8827	0·301	(0·304)
2500	0·0797	0·8651	0·339	
3000	0·0959	0·8519	0·365	(0·417)
		$t = 40{\cdot}00°$.		
1	0·0000	1·0000	0·000	
500	0·0168	0·9689	0·113	(0·076)
1000	0·0384	0·9410	0·199	(0·153)
1500	0·0546	0·9232	0·270	
2000	0·0712	0·9089	0·321	(0·277)
2500	0·0892	0·8969	0·365	
3000	0·1081	0·8859	0·396	(0·383)

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **16**, 142 (1895).

Wir sehen, dass bei Berücksichtigung der Unterschiede der Druckänderungen der Ionenreibung für die verschiedenen Ionen bei 20°, besonders bei kleinern Drucken, die Übereinstimmung der berechneten und der aus den Leitfähigkeitsbeeinflussungen abgeleiteten Werte für die Änderung der Dissociation durch den Druck eine befriedigende ist. Die Resultate für 40° nähern sich jetzt bei Berücksichtigung der Unterschiede der Druckänderungen der Ionenreibung für die verschiedenen Ionen besonders bei hohen Drucken den berechneten Werten, doch bleibt der Widerspruch mit der Formel Plancks immer noch bestehen. Nach Planck sollte der Druckeinfluss auf den Dissociationsgrad mit steigender Temperatur abnehmen, während gefunden wurde, dass er zunimmt.

Zusammenfassung.

Die Hauptergebnisse der vorliegenden Arbeit sind folgende:

Der das Leitvermögen verbessernde Einfluss des Druckes nimmt mit steigender Temperatur ab, wie schon von frühern Beobachtern festgestellt ist. Die Isothermen der Widerstandsänderungen für eine verdünnte Chlorkaliumlösung nähern sich für höhere Temperaturen der Druckachse und schneiden dieselbe unter Beibehaltung eines Minimums des Widerstandes für jede Temperatur bis 100°. Der Temperaturkoeffizient des Druckeinflusses hat für Chlorkalium ein Maximum bei etwa 30°, von 50 bis 100° ist er konstant.

Die für Chlornatrium gefundene Übereinstimmung zwischen dem Druckeinfluss auf die Ionenreibung des gelösten Stoffes und die Viskosität des Lösungsmittels findet sich nicht bei den andern untersuchten Elektrolyten. Der Druckeinfluss auf die Ionenreibung ist demnach ein wechselnder für die verschiedenen Ionen.

In verdünnten Lösungen starker binärer Elektrolyte setzt sich der Druckeinfluss auf die Ionenreibung additiv aus den Änderungen der Reibung der einzelnen Ionen zusammen.

Ionen mit grösserm Atomgewicht zeigen im allgemeinen eine kleinere Reibungsverminderung durch den Druck als Ionen mit kleinerm Atomgewicht; die Kalium- und Natriumionen machen von dieser Regel eine Ausnahme.

Entsprechend dem Gesetz, das Kohlrausch für die Temperaturkoeffizienten der Ionenreibung bei steigender Temperatur gefunden hatte, ergab sich für höhere Temperaturen eine Annäherung der Isothermen des Druckeinflusses auf die Ionenreibung für die verschiedenen Elektrolyte; doch macht das Wasserstoffion hiervon eine Ausnahme.

Der Druckeinfluss auf das Leitvermögen starker Elektrolyte ist bis zu mässigen Konzentrationen nicht nur bei 500 Atm., wie schon Röntgen gezeigt hatte, sondern auch bei höhern Drucken im wesentlichen unabhängig von der Konzentration; mit zunehmender Konzentration sinkt er zu kleinern Werten der Leitfähigkeitsänderung. Von den Verdünnungen $v = 100$ an nimmt der Druckeinfluss auf das Leitvermögen infolge des Hervortretens des Druckeinflusses auf das Leitvermögen des Verdünnungswassers zu. Es bestätigt sich mit genügender Genauigkeit, dass der Ausdruck $\frac{\lambda'}{\lambda} \cdot \frac{1}{\lambda'} \cdot \frac{\Delta \lambda'}{\Delta p}$, in dem λ' das Leitvermögen des Verdünnungswassers bedeutet, den Zuwachs des Druckeinflusses auf das Leitvermögen infolge des Druckeinflusses auf das Verdünnungswasser gibt.

Die für Zinksulfat bestimmten Isobaren (Fig. 13) der Druckänderungen der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration haben, wie schon Röntgen für 500 Atm. gefunden hatte, ein ausgesprochenes Maximum, und zwar für alle Drucke bei der gleichen Konzentration.

Die aus den Leitfähigkeitsisothermen für Natriumchlorid, Natriumacetat, Salzsäure und Essigsäure für 20 und 40° gefundenen Werte des Druckeinflusses auf die Dissociation der Essigsäure stimmen für 20° befriedigend mit den nach der Formel Plancks für die Abhängigkeit der Dissociationskonstanten vom Druck berechneten Werten überein. Mit steigender Temperatur zeigen sie aber im Gegensatz zu den berechneten Werten eine Zunahme des Druckeinflusses auf die Dissociation.

Zum Schluss möchte ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Tammann, für die Anregung zu dieser Arbeit, für sein Interesse und seine Ratschläge meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Göttingen, Institut für physikal. Chemie 1909.

Über einen neuen Beweis für die körperliche Existenz der Moleküle.

Dritte Mitteilung.

Von

The Svedberg.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 22. 4. 09.)

In frühern Mitteilungen habe ich gezeigt, dass die spezifische Farbstärke kolloider Lösungen von Gold, Eisenoxyd und Schwefelarsen, die bei verschiedenen Reaktionskonzentrationen hergestellt waren, mit abnehmender Reaktionskonzentration immer kleiner wird. Da diese Verkleinerung der Absorption einer Abnahme der Teilchengrösse parallel geht, schloss ich daraus, dass die von jedem Einzelteilchen ausgeübte Absorption mit abnehmender Teilchengrösse abnimmt, und konnte, von dieser Beobachtung ausgehend, einen Beweis für die körperliche Existenz der Moleküle führen. Ferner zeigte ich, dass für zwei Goldlösungen, die bei gleicher Reduktionskonzentration nach verschiedenen Methoden hergestellt waren, die spezifische Absorption derjenigen Lösung, welche die kleinste Teilchengrösse besass, auch am kleinsten war.

In diesem Aufsatz werde ich weitere Beobachtungen über die Beziehung zwischen Absorption und Teilchengrösse kolloider Goldlösungen mitteilen.

1. Zunahme der Absorption bei Anwachsen der Teilchengrösse eines hochdispersen Goldhydrosols.

Meine frühern Beobachtungen über die Beziehung zwischen Absorption und Teilchengrösse wurden alle so ausgeführt, dass die Absorption verschiedener Lösungen mit verschiedenen Teilchengrössen gemessen und miteinander verglichen wurde. Es war von Gewicht, zu untersuchen, ob die gefundene Beziehung auch bei Veränderungen in der Teilchengrösse einer und derselben Lösung gültig bleibt.

Zu diesem Zwecke wurde nach der mehrerwähnten Zsigmondyschen „Phosphormethode“ ein rubinrotes Goldhydrosol von der Konzentration

$5 \cdot 10^{-4}$ normal hergestellt. Eine Schätzung der Teilchengrösse ergab etwa 2—6 $\mu\mu$. Zu dieser Lösung wurden Zusätze solcher Fremdstoffe gemacht, deren Wirkung auf die Teilchengrösse bekannt war. Die Farbstärke der Lösung bei verschiedenen Zeitpunkten nach dem Zusatz wurde mit einem Donnanschen Kolorimeter gemessen.

Die Bestimmungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Konzentration des Zusatzes in $\frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$	Zeit nach dem Zusatz in Minuten	Farbstärke in mm Schichthöhe von der ursprüngl. Lösung	Relative Farbstärke
0·021 *NaCl*	0	20·0	1·00
„	6	21·0	1·05
„	18	21·7	1·09
„	31	21·7	1·09
0·057 *NaCl*	0	20·0	1·00
„	1	25·0	1·25
„	8	27·0	1·35
„	10	28·0	1·40
„	22	30·5	1·57
„	30	32·0	1·60
„	60	34·0	1·70
„	65	hier erfolgte Farbenumschlag in Blau, so dass weitere Bestimmungen nicht gemacht werden konnten	
0·005 $^1/_2$ $BaCl_2$	0	20·0	1·00
„	2	39·0	1·95
„	3	hier erfolgte Farbenumschlag in Blau	
0·002 $^1/_2$ $BaCl_2$	0	20·0	1·00
„	1	36·0	1·80
„	2	hier erfolgte Farbenumschlag in Blau	
0·0004 $^1/_2$ $BaCl_2$	0	20·0	1·00
„	1	39·0	1·95
„	1 $^1/_2$	39·5	1·98
„	2 $^1/_2$	41·0	2·05
„	5	41·5	2·07
„	7 $^1/_2$	42·0	2·10
„	10	42·0	2·10
„	15	hier erfolgte Farbenumschlag in Blau	
25 % Carbamid	0	20·0	1·00
„	2	20·0	1·00
„	51	20·0	1·00
Erwärmung zu 100°	0	20·0	1·00
„	1 $^1/_2$	22·0	1·10
„	5	24·0	1·20

Aus diesen Bestimmungen ist zu ersehen, dass die Farbstärke bei Zusatz von Elektrolyten und bei Erwärmung steigt, bei Zusatz eines Nichtelektrolyten dagegen unverändert bleibt. Die verwendeten Elektrolyte (*NaCl* und $BaCl_2$) bewirken bekanntlich Zusammenballen der Goldteilchen zu grössern Aggregaten und endlich vollständige Koagulation, während der Nichtelektrolyt (Carbamid) keine koagulierende Wirkungen besitzt. Auch in diesem Falle hat sich also ein Ansteigen der Teil-

chengrösse durch eine Vergrösserung der Absorption kundgegeben. Dies ist um so deutlicher, da die Vergrösserung der Teilchen hier auf Kosten der Teilchenzahl pro Volumeneinheit erfolgt, was an und für sich eine Verminderung der Absorption mit sich führen sollte. Die Parallelität zwischen Vergrösserung der Teilchen und Zunahme der Absorption zeigt sich ferner in der verschiedenen Wirksamkeit der *Na-* und *Ba-*Ionen: der grossen koagulierenden Kraft des $Ba^{\cdot\cdot}$ entspricht eine sehr rasche und hohe Erhöhung der Farbstärke.

In Fig. 1 sind die Bestimmungen graphisch wiedergegeben.

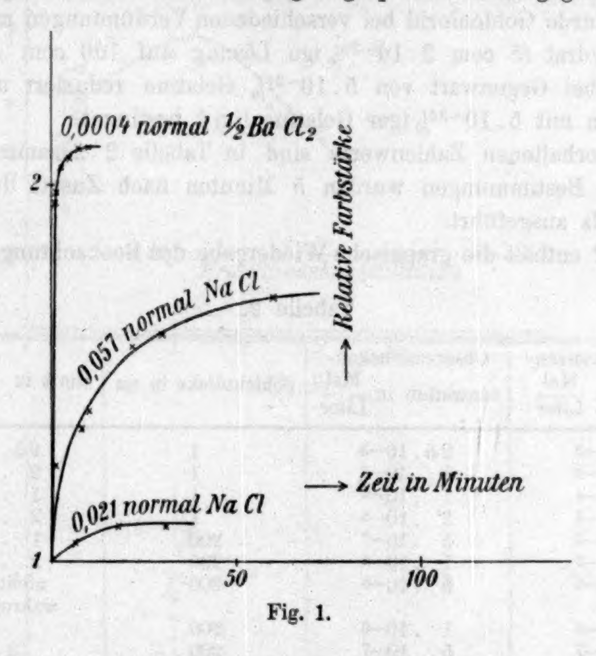


Fig. 1.

2. Herstellung und Eigenschaften von Goldhydrosolen mit extrem kleiner Teilchengrösse.

Ein altbekanntes Mittel zur Verhinderung der Koagulation kolloider Lösungen liegt in dem Zusatz eines Schutzkolloids. In vielen Fällen ist es sogar nötig, dem Reaktionsgemisch, das zur Herstellung eines Kolloids bestimmt ist, ein Schutzkolloid zuzufügen, um überhaupt ein disperses System von submikroskopischer Dispersität zu erhalten. Zusatz eines Schutzkolloids bei der Darstellung einer kolloiden Lösung erhöht also die Dispersität des gebildeten Systems. Von dieser Tatsache ausgehend, ist es mir gelungen, Goldhydrosole zu bereiten, deren Teilchengrösse anscheinend sehr nahe an den Dimensionen des molekulardispersen Goldes liegt.

Goldchloridlösung wurde mit Hydrazinchlorhydrat in Gegenwart von Gelatine reduziert. Nach Zsigmondys Bestimmungen[1]) übt Gelatine auf kolloidem Gold unter allen untersuchten Schutzkolloiden die kräftigsten Schutzwirkungen aus.

Die verwendete Gelatine war vorher während 20 Stunden mit mehrmals erneuertem Wasser zur Entfernung der Elektrolyte ausgelaugt worden.

Zunächst wurde eine der Tabelle 3 meiner ersten Mitteilung[2]) analoge Beobachtungsreihe in $5 . 10^{-2}\%$iger Gelatinelösungen ausgeführt, d. h. es wurde Goldchlorid bei verschiedenen Verdünnungen mit Hydrazinchlorhydrat (5 ccm $2 . 10^{-2}\%$ige Lösung auf 100 ccm Reaktionsgemisch) bei Gegenwart von $5 . 10^{-2}\%$ Gelatine reduziert und durch Verdünnen mit $5 . 10^{-2}\%$iger Gelatine lim k bestimmt.

Die erhaltenen Zahlenwerte sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Sämtliche Bestimmungen wurden 5 Minuten nach Zusatz des Reduktionsmittels ausgeführt.

Fig. 2 enthält die graphische Wiedergabe des Beobachtungsmaterials.

Tabelle 2.

Reduktionskonzentration in $\frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$	Observationskonzentration in $\frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$	Schichtdicke in cm	lim k in $\frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$ x cm
$5 . 10^{-3}$	$2{\cdot}5 . 10^{-5}$	1	$2{\cdot}5 . 10^{-5}$
$1 . 10^{-3}$	$2 . 10^{-5}$	1	$2 . 10^{-5}$
$5 . 10^{-4}$	$1 . 10^{-5}$	1	$1 . 10^{-5}$
$1 . 10^{-4}$	$2 . 10^{-5}$	1	$2 . 10^{-5}$
$5 . 10^{-5}$	$5 . 10^{-7}$	200	$1 . 10^{-4}$
$1 . 10^{-5}$	$1 . 10^{-6}$	200	$2 . 10^{-4}$
$5 . 10^{-6}$	$5 . 10^{-6}$	200	nicht mehr wahrnehmbar
$1 . 10^{-6}$	$1 . 10^{-6}$	200	"
$5 . 10^{-7}$	$5 . 10^{-7}$	200	"

Ein Vergleich mit Fig. 2 der ersten Mitteilung zeigt, dass die Kurve bei Gelatinezusatz nach Erreichung des Maximums viel steiler abfällt, so dass z. B. für die Reaktionsverdünnung $1 . 10^5$ $\frac{1}{\lim k}$ mit Gelatinezusatz den Wert $5 . 10^3$ und ohne denselben $5 . 10^4$ hat, d. h. bei gegebener Reduktionsverdünnung ist die Farbstärke der gebildeten kolloiden Goldlösung bei Zusatz von Schutzkolloid viel kleiner als in reinem Wasser. Dies hat offenbar seinen Grund in einer verzögernden Ein-

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **40**, 697 (1901).
[2]) Diese Zeitschrift **65**, 624 (1909).

wirkung des Schutzkolloids auf die Kondensationsgeschwindigkeit der reduzierten Goldmoleküle.

Dass es sich in der Tat um die Verzögerung eines zeitlichen Vorganges handelt, geht aus folgenden Bestimmungen hervor.

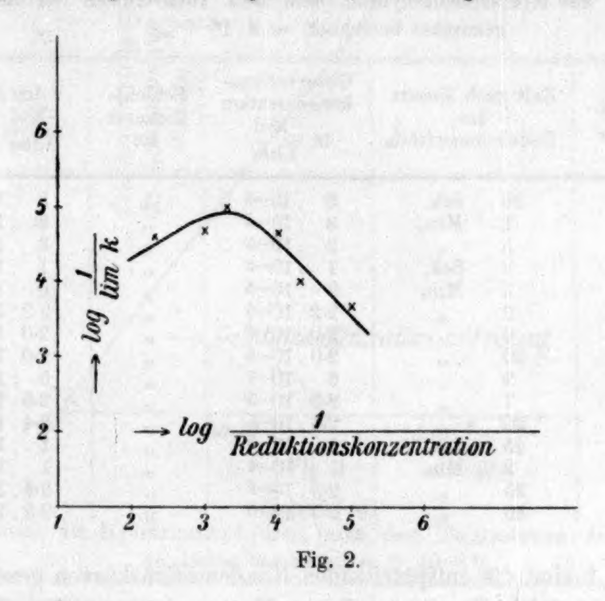


Fig. 2.

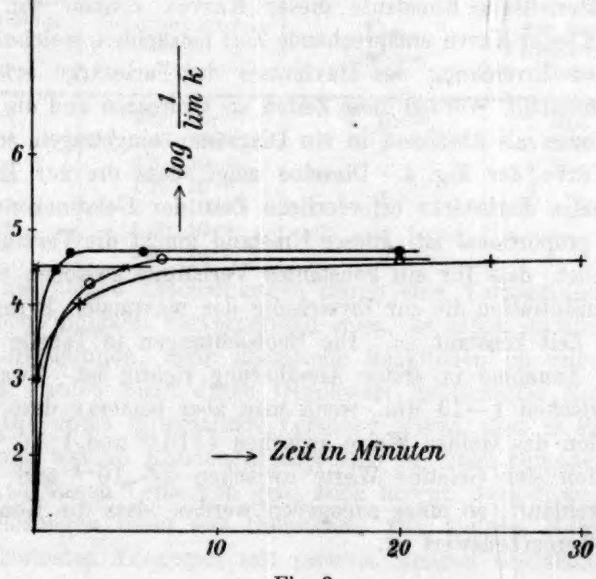


Fig. 3.

Tabelle 3.

Reduktionskonzentration des Goldes in $\frac{\text{Mol}}{\text{Liter}} = 1.10^{-3}$.

Konzentration des Hydrazinchlorhydrats (nach dem Totalvolumen des Reaktionsgemisches berechnet) $= 2.10^{-3}$ %.

Gelatinekonzentration in %	Zeit nach Zusatz des Reduktionsmittels	Observationskonzentration in $\frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$	Schichtdicke in cm	lim k in $\frac{\text{Mol}}{\text{Liter}} \times$ cm
1.10^{-2}	20 Sek.	$3 .10^{-5}$	1	$3 .10^{-5}$
„	1 Min.	$3 .10^{-5}$	„	$3 .10^{-5}$
„	5 „	$3 .10^{-5}$	„	$3 .10^{-5}$
5.10^{-2}	3 Sek.	$1 .10^{-3}$	„	$1 .10^{-3}$
„	1 Min.	$3 .10^{-5}$	„	$3 .10^{-5}$
„	2 „	$2{\cdot}2 .10^{-5}$	„	$2{\cdot}2 .10^{-5}$
„	6 „	$2{\cdot}0 .10^{-5}$	„	$2{\cdot}0 .10^{-5}$
„	20 „	$2{\cdot}0 .10^{-5}$	„	$2{\cdot}0 .10^{-5}$
10.10^{-2}	3 „	$5 .10^{-5}$	„	$5 .10^{-5}$
„	7 „	$2{\cdot}5 .10^{-5}$	„	$2{\cdot}5 .10^{-5}$
„	20 „	$2{\cdot}4 .10^{-5}$	„	$2{\cdot}4 .10^{-5}$
20.10^{-2}	45 Sek.	$1 .10^{-3}$	„	$1 .10^{-3}$
„	2 ½ Min.	$1 .10^{-4}$	„	$1 .10^{-4}$
„	25 „	$2{\cdot}3 .10^{-5}$	„	$2{\cdot}3 .10^{-5}$
„	30 „	$2{\cdot}3 .10^{-5}$	„	$2{\cdot}3 .10^{-5}$

In Fig. 3 sind die entsprechenden Kondensationskurven gezeichnet. Als charakteristische Konstante dieser Kurven können wir die dem Knickpunkt jeder Kurve entsprechende Zeit betrachten, welche praktisch mit der zur Erreichung des Maximums der Farbstärke erforderliche Zeit zusammenfällt. Werden diese Zeiten als Ordinaten und die Gelatinekonzentrationen als Abszissen in ein Diagramm eingetragen, so erhalten wir die Kurve der Fig. 4. Dieselbe zeigt, dass die zur Erreichung der maximalen Farbstärke erforderliche Zeit der Gelatinekonzentration annähernd proportional ist. Dieser Umstand macht die Vermutung sehr wahrscheinlich, dass für ein konstantes Verhältnis zwischen Gold- und Gelatinekonzentration die zur Erreichung der maximalen Farbstärke erforderliche Zeit konstant ist. Die Beobachtungen in Tabelle 4 zeigen, dass diese Annahme in erster Annäherung richtig ist. Zwar variiert die Zeit zwischen 1—10 Min., wenn man aber bemerkt, dass dabei die Konzentration des Goldes Werte zwischen 1.10^{-3} und 1.10^{-5} und die Konzentration der Gelatine Werte zwischen $2{\cdot}5.10^{-2}$ und $2{\cdot}5.10^{-4}$ normal durchläuft, so muss zugegeben werden, dass die Konstanz der Zeit recht bemerkenswert ist.

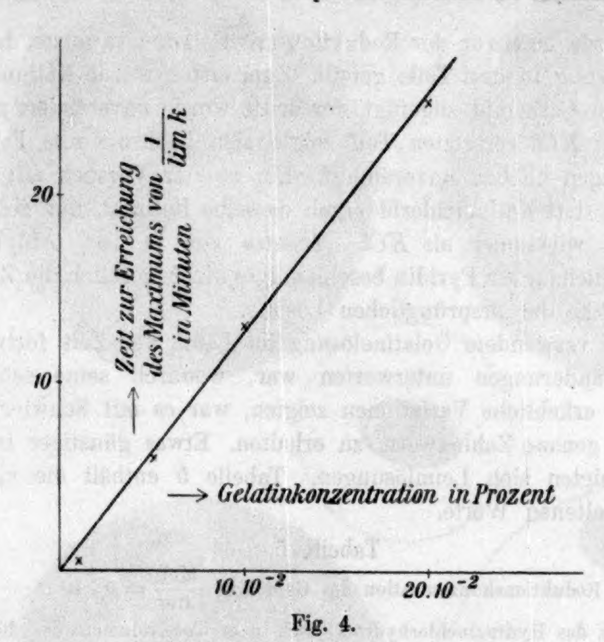


Fig. 4.

Tabelle 4.

Konzentration des Hydrazinchlorhydrats (nach dem Totalvolumen des Reaktionsgemisches berechnet) $= 2 \cdot 10^{-3}$ %.

Reduktionskonzentration des Goldes in $\frac{Mol}{Liter}$	Gelatinekonzentration in %	$\frac{C_{Au}}{C_{Gelatine}}$	Die zur Erreichung der maximalen Farbstärke erforderliche Zeit
$1 \cdot 10^{-3}$	$2{\cdot}5 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$	1 Min.
$5 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}25 \cdot 10^{-2}$	„	45 Sek.
$1 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$	„	1 Min. 40 Sek.
$5 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}25 \cdot 10^{-3}$	„	6 „
$1 \cdot 10^{-5}$	$2{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$	„	10 „
$5 \cdot 10^{-6}$	$1{\cdot}25 \cdot 10^{-4}$	„	—
$1 \cdot 10^{-6}$	$2{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$	„	—

Dass die obigen Erscheinungen durch eine Verzögerung der Reduktionsgeschwindigkeit hervorgerufen seien, ist schon an und für sich sehr unwahrscheinlich, denn chemische Reaktionen im engern Sinne des Wortes werden nicht durch Gegenwart indifferenter Kolloide beeinflusst. Die unten mitgeteilten Versuche zeigen, dass es sich in der Tat um einen wahren Kondensationsprozess in einer kolloiden Lösung handelt. Aus diesen Versuchen geht auch hervor, dass diese fast farblosen Goldlösungen nicht aus Gemischen von kleinen Mengen stark gefärbten kolloiden Lösungen mit grossen Mengen übersättigter farbloser Lösungen molekularen Goldes bestehen können.

Es wurde eine vor der Reduktion mit Gelatine versetzte, fast farblose Goldlösung in drei Teile geteilt. Zum ersten wurde Kaliumchlorid, zum zweiten Carbamid zugefügt, der dritte wurde unverändert gelassen. In dem mit KCl versetzten Teil zeigte sich bald die rote Farbe, die beiden übrigen blieben unverändert. Ein zweiter Versuch mit Magnesiumchlorid statt Kaliumchlorid ergab dasselbe Resultat, nur zeigte sich $MgCl_2$ viel wirksamer als KCl. Zusätze von je 10% Äthylalkohol, Glycerin, Milchzucker, Pyridin beschleunigte nicht merklich die Zunahme der Farbstärke der ursprünglichen Lösung.

Da die verwendete Gelatinelösung im Laufe der Zeit fortwährend innern Veränderungen unterworfen war, wodurch seine schützende Wirkungen erhebliche Variationen zeigten, war es mit Schwierigkeiten verbunden, genaue Zahlenwerte zu erhalten. Etwas günstiger in dieser Hinsicht zeigten sich Leimlösungen. Tabelle 5 enthält die mit einer solchen erhaltenen Werte.

Tabelle 5.

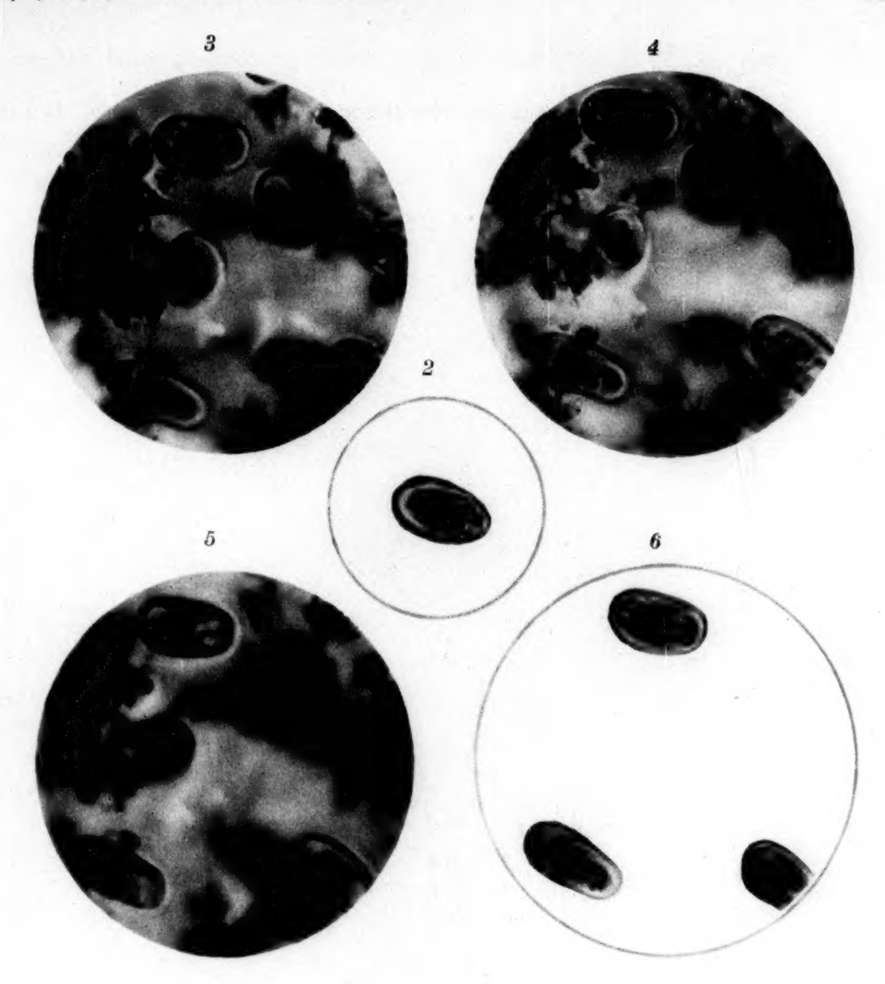
Reduktionskonzentration des Goldes in $\frac{\text{Mol}}{\text{Liter}} = 1 . 10^{-3}$.

Konzentration des Hydrazinchlorhydrats (nach dem Totalvolumen des Reaktionsgemisches berechnet) $= 2 . 10^{-3}$ %.

Leimkonzentration in %	Elektrolytkonzentration in $\frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$	Zeit zur Erreichung des Maximums der Farbstärke	Anmerkungen
$0{\cdot}5 . 10^{-1}$	0	> 4 Stunden	Gleichzeitig ausgeführte Versuche
„	3·0 $NaCl$	3 Min.	
„	1·5 $NaCl$	7 „	
„	0·75 $NaCl$	7 „	
„	0·60 $NaCl$	8 „	„
„	0·05 $NaCl$	$<\infty$	
„	0·60 $BaCl_2$	1 Min. 30 Sek.	
„	0·05 $BaCl_2$	3 „	

Daraus geht hervor, dass die beschleunigende Wirkung der Na- und Ba-Ionen ihrer bekannten koagulierenden Wirkungen ganz parallel geht, so dass auch hier $Ba^{\cdot\cdot}$ viel wirksamer ist als $Na^{\cdot}$. Dies im Verein mit der Tatsache, dass Nichtelektrolyte keine beschleunigende Wirkung ausüben, zeigt, dass wir in diesen sehr schwach gefärbten Flüssigkeiten, die bei Reduktion von $Au^{\cdot\cdot\cdot}$ mit Hydrazinchlorhydrat in Gegenwart von Schutzkolloiden entstehen, kolloide Goldlösungen mit ausserordentlich kleiner Teilchengrösse haben, die einen kontinuierlichen Übergang zwischen den molekulardispersen und kolloiddispersen Systemen bilden.

Upsala, Chemisches Universitätslaboratorium, im April 1909.



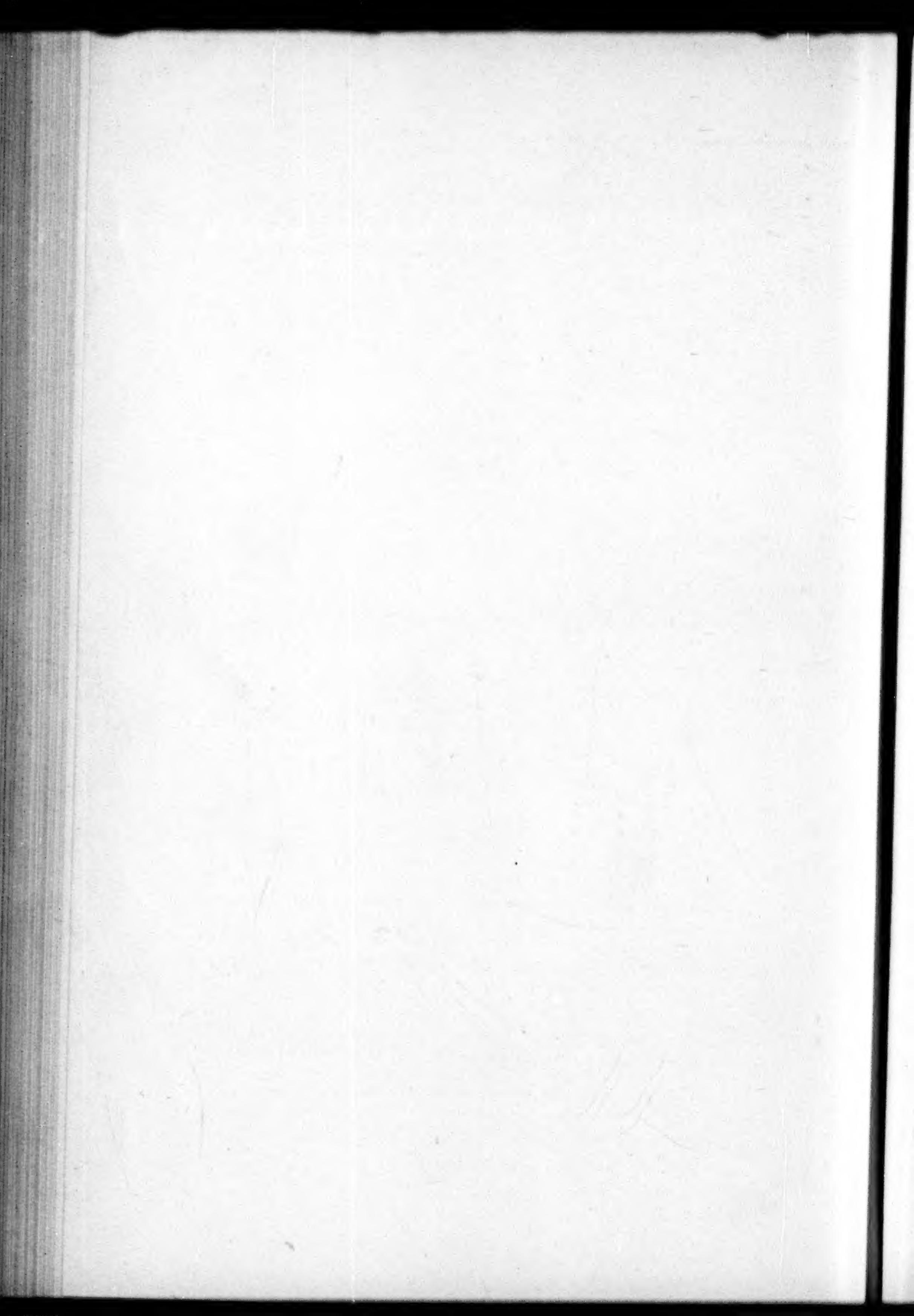
Sporen von Nosema bombycis.

Aufnahmen bei ultraviolettem Licht.

Fig. 2. Etwas schief zur Objektebene liegende Spore, conserviert in Sublimat, eingeschlossen in Glycerin ($n = 1,4$). Cadmiumlinie $\lambda = 0,275\ \mu$, Monochromat 1,7 mm, Quarzokular 20, Blende des vierfachen Quarzkondensors 3 mm, opt. Kameralänge 31 cm, Expos.-Zeit 60 Sec. Hintergrund abgedeckt, Vergr. 3600 : 1. Fig. 3—6. Mehrere Sporen, von denen drei gleichgerichtete die Spirale zeigen. Conservierung in Sublimat. Einschlussmittel verdünnte Salpetersäure. Licht der Cadmiumlinie $\lambda = 0,275\ \mu$. Monochromat 1,7 mm. Quarzokular 20. Schiefe Beleuchtung mit Strahlenrichtung parallel zur Längsachse der drei gut abgebildeten Sporen. Quarzkondensor durch Glycerin mit dem Objektträger verbunden, excentrische Kondensor-Blende 4 mm, optische Kameralänge 31 cm., Expos.-Zeit 120 Sec., Vergr. 3600 : 1. Fig. 3—5 sind Aufnahmen desselben Objekts bei 3 verschiedenen Einstellungen. Fig. 6 ist dieselbe Aufnahme wie Fig. 3, nur mit abgedecktem Hintergrunde.

*Verlag von **Wilhelm Engelmann**, Leipzig.*

W. Stempell phot. J. B. Obernetter, München, reprod.



Die stufenweise Verseifung der Ester zweibasischer Säuren. II.

Von

Julius Meyer.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 11. 3. 09.)

In der ersten Abhandlung[1]) über die Verseifung von Estern mehrbasischer organischer Säuren und mehrsäuriger Alkohole hatte ich in erster Linie die katalytische Verseifung durch verdünnte Säuren, bzw. durch Wasserstoffionen behandelt. Auf Grund gewisser kinetischer Annahmen war es dann möglich gewesen, ein Bild von dem Mechanismus der sauren Verseifung zu gewinnen, welches die beobachteten Tatsachen einheitlich zu erklären gestattete. In dieser zweiten Abhandlung soll nun die alkalische Verseifung der Ester mehrbasischer organischer Säuren und mehrsäuriger Alkohole von demselben Gesichtspunkte aus untersucht werden mit besonderer Berücksichtigung, ob die entwickelte Theorie auch hier zur Erklärung ausreicht und dadurch ihre Zweckmässigkeit auch in allgemeiner Weise dartun kann.

Schon mehrfach sind Polyester in alkalischen Lösungen aufgespalten worden, ohne dass die Autoren jedoch versucht haben, tiefer in den Vorgang einzudringen. Allgemeinere Resultate wurden daher bis jetzt noch nicht erreicht. Der Bernsteinsäureester wurde von Reicher[2]) und später von Knoblauch[3]) verseift, der Malonsäureester von Vorländer[4]) und von H. Goldschmidt[5]), das Glykoldiacetat und Glycerintriacetat von Geitel[6]) und von Kremann[7]). Ferner haben sich auch Hjelt[8]) und Neelmeier[9]) u. a. mit der alkalischen Verseifung der Polyester befasst.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 81 (1909).
[2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **4**, 358 (1885).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **26**, 96 (1898).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 268 (1903).
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 1333 (1903).
[6]) Journ. prakt. Chem. **55**, 433 (1897); **57**, 113 (1898).
[7]) Wiener Monatshefte **27**, 607 (1906).
[8]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 110, 1864, 1867 (1896); **31**, 1844 (1898).
[9]) Dissert. Halle 1902.

Wir wollen uns in vorliegender Abhandlung wiederum auf die Diester beschränken und machen auch hier wieder die schon in der vorigen Abhandlung benutzte und gerechtfertigte Annahme, dass sich z. B. aus dem Glykoldiacetat die beiden Estergruppen nicht auf einmal, sondern nacheinander abspalten, dass also eine Stufenreaktion vorliegt, die sich in zwei Abschnitten abspielt. Ferner nehmen wir wiederum an, dass sich die beiden Estergruppen mit verschiedenen Geschwindigkeiten verseifen, die durch die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 charakterisiert werden. Entsprechen diesen Konstanten k_1 und k_2 die Estergruppen E_1 und E_2, so handelt es sich also darum, k_1 und k_2 zu bestimmen. Sind wir in der Lage, Halbester mit den Gruppen E_1 oder E_2 darzustellen, so erhält man die entsprechenden Konstanten durch Verseifen dieser Halbester. Dieses Verfahren wurde in der vorigen Abhandlung bei der Kampfersäure und ihren V- und E-Estern durchgeführt[1]). Diese Methode versagt jedoch, wenn sich, wie z. B. bei allen symmetrischen Estern, nur ein einziger Halbester darstellen lässt. Durch Verseifung dieses Halbesters erhält man dann die Konstante k_2 der zuletzt abgespaltenen Estergruppe, während sich über die Grösse der Konstante k_1 der zuerst verseiften Estergruppe nichts aussagen lässt. Denn bei der Aufspaltung des neutralen Diesters überdecken sich die Vorgänge.

Zur Entwicklung der erforderlichen Gleichungen gehen wir von einem Diester mit den Estergruppen E_1 und E_2 aus, denen die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 entsprechen. Ferner nehmen wir vorläufig an, dass die Gruppe E_1 stets vor der andern Gruppe E_2 abgespalten wird. Bei den symmetrisch gebauten Diestern ist also E_1 dann einfach mit der zuerst abgespaltenen Estergruppe identisch. Bei den unsymmetrischen Estern jedoch wird ein Teil der Estermoleküle zuerst E_1 und dann E_2, ein anderer aber zuerst E_2 und dann erst E_1 abspalten. Dieser letzte Fall lässt sich aber leicht auf den vorigen zurückführen, wie wir bei der Kampfersäure gesehen haben. Die sich abspielenden Vorgänge sind also folgende:

$$A \begin{cases} R\begin{matrix} E_1 \\ E_2 \end{matrix} + NaOH \xrightarrow{k_1} R\begin{matrix} ONa \\ E_2 \end{matrix} + E_1H & \text{I} \\ R\begin{matrix} ONa \\ E_2 \end{matrix} + NaOH \xrightarrow{k_2} R\begin{matrix} ONa \\ ONa \end{matrix} + E_2H & \text{II} \end{cases}$$

---

[1]) Es scheint jedoch, als ob die saure Verseifung des Kampfersäureesters experimentell und mathematisch noch verwickelter ist, als dort angenommen worden ist.

$$B \begin{cases} R\begin{matrix} E_1 \\ E_2 \end{matrix} + NaOH \xrightarrow{k_1} R\begin{matrix} H \\ E_2 \end{matrix} + E_1ONa & \text{I} \\ R\begin{matrix} H \\ E_2 \end{matrix} + NaOH \xrightarrow{k_2} R\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} + E_2ONa & \text{II} \end{cases}$$

Fall A entspricht der Verseifung des Neutralesters einer zweibasischen Säure, während Fall B sich auf den Neutralester eines zweisäurigen Alkohols bezieht. Die Reaktionen II lassen sich nun, wie wir es oft ausgeführt haben, gesondert untersuchen und zur Bestimmung von k_2 verwenden. Reaktion I lässt sich aber nicht von II trennen, so dass eine direkte Bestimmung von k_1 auch hier nicht möglich ist.

Reaktion II ist ein bimolekularer Vorgang. Wir wenden das estersaure Salz in der Konzentration A an und verseifen es durch Alkali von der Konzentration B. Nach einer gewissen Zeit t ist von dem estersauren Salze die Menge x verseift worden, so dass seine Konzentration nur noch $A-x$ ist. Von dem Alkali ist ebenfalls ein Teil w zur Neutralisation der frei gewordenen Säure verbraucht worden, so dass seine Konzentration nur noch $B-w$ ist. Die Geschwindigkeit der Konzentrationsänderung des Halbesters ist dann:

$$\frac{d}{dt}(A-x) = -\frac{dx}{dt} = -k_2(A-x)(B-w). \tag{1}$$

Der Fortgang der Verseifung wird in der Praxis durch die Änderung der Alkalikonzentration verfolgt, also durch Bestimmung der Grösse w. In unserm Falle sind aber w und x identisch, so dass sich ergibt:

$$\frac{dx}{dt} = k_2(A-x)(B-x). \tag{2}$$

Das Integral dieser Gleichung ist bekanntlich nach entsprechender Umformung:

$$k_2 = \frac{1}{t}\cdot\frac{1}{A-B}\cdot\ln\frac{B(A-x)}{A(B-x)} = \frac{1}{t}\cdot\frac{1}{A-B}\cdot\ln\frac{B(A-w)}{A(B-w)}. \tag{3}$$

Macht man die Anfangskonzentrationen A und B gleich gross, $A=B$, so vereinfachen sich die Gleichungen, indem Gleichung (2) übergeht in:

$$\frac{dx}{dt} = k_2(A-x)^2 \tag{4}$$

und Gleichung (3) in:

$$k_2 = \frac{1}{t}\cdot\frac{1}{A}\cdot\frac{x}{A-x} = \frac{1}{t}\cdot\frac{1}{A}\cdot\frac{w}{A-w}. \tag{5}$$

Wir stehen nun nach Bestimmung von k_2 vor der etwas umständlicher zu lösenden Aufgabe, die Konstante k_1 zu ermitteln, wenn ausser k_2, A und B die Alkaliabnahme w zur Zeit t bekannt ist. Zur Lösung des vorliegenden Problems hat schon G. Helm[1]) einen Weg angedeutet, der dann von O. Knoblauch[2]) benutzt worden ist. Ich werde im folgenden die Lösung in etwas andrer und vollständigerer Form zu geben versuchen.

Wir gehen von einer Lösung aus, welche beim Beginn des Versuches nur Neutralester und Alkali enthält, und zwar in den Konzentrationen A und B. Nach einiger Zeit hat sich der Alkaligehalt geändert und ist von B auf $B-w$ herabgegangen. Bei den Versuchen wird diese Grösse w experimentell bestimmt und gibt ein Mass für die fortschreitende Verseifung. Ein Teil des Neutralesters ist nun zur Estersäure, bzw. zu deren Salz verseift worden. Von diesem estersauren Salz ist wiederum ein Teil vollständig in Alkohol und Säure, bzw. Salz aufgespalten, wozu natürlich ebenfalls Alkali verbraucht worden ist.

Es sei nun zu einer Zeit t die Konzentration des Esters gleich $A-x$, so dass also der Teil x verbraucht worden ist. Dieser Teil x hat sich in y Teile estersaures Salz und z Teile dicarbonsaures Salz, bzw. Glykol verwandelt, so dass also ist:

$$x = y + z. \tag{6}$$

Die Konzentration des Alkalis ist zur selben Zeit $B-w$. Die Abnahme w setzt sich zusammen aus y Teilen estersaurem Salz und $2z$ Teilen dicarbonsaurem Salz, so dass also ist:

$$w = y + 2z = x + z = 2x - y. \tag{7}$$

Die Geschwindigkeit der Verseifung des Neutralesters ist nun proportional der Konzentration des Neutralesters und des Alkalis; also ist:

$$\frac{d}{dt}(A-x) = -\frac{dx}{dt} = -k_1(A-x)(B-w), \tag{8}$$

wo also x und w nicht mehr wie in Gleichung (2) identisch sind. Neben der Verseifung des Neutralesters geht diejenige des Halbesters einher, welche der Konzentration des Halbesters und des Alkalis proportional ist. Neben dieser Abnahme von Halbester kommt aber noch ein Zuwachs durch Verseifung des Neutralesters in Betracht, so dass sich die Änderung $\frac{dy}{dt}$ aus zwei Teilen zusammensetzt:

[1]) W. Ostwalds Lehrb. Allgem. Chemie II, **2**, 277 (1897).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **26**, 96 (1898).

$$\frac{dy}{dt} = k_1(A-x)(B-w) - k_2(B-w)\cdot y. \tag{9}$$

Um diese Gleichungen an den Ergebnissen des Versuchs zu prüfen, müssen wir x und y auf w zurückführen, worauf Integration erfolgen kann. Wir sind dann in der Lage, die Konzentration des Neutral- und des Halbesters zu einer Zeit t aus den Anfangskonzentrationen A und B, aus den Konstanten k_1 und k_2 und aus dem experimentell ermittelten Werte von w zu bestimmen. Ferner ist es möglich, aus t, A, B, k_2 und w auch k_1 zu berechnen.

Da durch Gleichung (7) eine Beziehung zwischen w, x und y gegeben ist, so wollen wir zuerst die eine der beiden Variabeln x und y als Funktion der andern ausdrücken. Der zweite Teil der Aufgabe ist dann die Elimination von x und y in den Gleichungen (8) und (9) und die sich anschliessende Integration.

I. Durch Addition der Gleichungen (8) und (9) erhält man:

$$\frac{dx}{dt} - \frac{dy}{dt} = \frac{d}{dt}(x-y) = k_2 . y(B-w) = k_2 y . (B-2x-y), \tag{10}$$

woraus sich durch Division mit Gleichung (8) ergibt:

$$\frac{d(x-y)}{dx} = \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{y}{A-x}. \tag{11}$$

Aus Gleichung (7) lässt sich nun die Beziehung $w - x = x - y$ ableiten, wobei wir $x - y = \xi$ setzen, so dass also:

$$\frac{d\xi}{dx} = \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{x-\xi}{A-x} \tag{12}$$

ist. Von dieser Differentialgleichung (12) lässt sich nun zunächst ein partikuläres Integral angeben, welches ξ als Linearfunktion von x bestimmt. Setzen wir nämlich:

$$\frac{x-\xi}{A-x} = \lambda, \tag{13}$$

wo λ eine verfügbare Konstante ist, so wird:

$$\xi = (1+\lambda)x - \lambda . A. \tag{14}$$

Gleichung (12) wird nun aber erfüllt, wenn wir:

$$\frac{d\xi}{dx} = 1 + \lambda = \frac{k_2}{k_1} \cdot \lambda \tag{15}$$

setzen, so dass:

$$\lambda = -\frac{k_1}{k_1 - k_2} \quad \text{und} \quad 1 + \lambda = -\frac{k_2}{k_1 - k_2} \tag{16}$$

ist. Das partikuläre Integral lautet dann nach Gleichung (14):

$$\xi_1 = \frac{A . k_1 - x . k_2}{k_1 - k_2} \tag{17}$$

Durch Differentiation dieser Gleichung und Subtraktion von Gleichung (12) machen wir endlich (12) homogen:

$$\frac{d(\xi - \xi_1)}{dx} = -\frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{\xi - \xi_1}{A - x} \tag{18}$$

woraus sich durch Integration weiter:

$$\xi - \xi_1 = C(A - x)^{\frac{k_2}{k_1}} \tag{19}$$

ergibt, und wo C die Integrationskonstante ist. Durch Einsetzen von (17) in (19) erhalten wir:

$$\xi = x - y = \frac{A . k_1 - x . k_2}{k_1 - k_2} + C . (A - x)^{\frac{k_2}{k_1}} \tag{20}$$

und endlich:

$$y = -\frac{k_1}{k_1 - k_2}(A - x) - C . (A - x)^{\frac{k_2}{k_1}} . \tag{21}$$

Die Integrationskonstante lässt sich leicht mittels der Bedingung bestimmen, dass zur Zeit $t = 0$ auch x und y verschwinden müssen. Für $x = y = t = 0$ ergibt sich aus (21):

$$C = -\frac{k_1}{k_1 - k_2} \cdot A^{\frac{k_1 - k_2}{k_1}}, \tag{22}$$

so dass wir schliesslich bekommen:

$$\begin{aligned} y &= -\frac{k_1}{k_1 - k_2}(A - x) + \frac{k_1}{k_1 - k_2} \cdot A^{\frac{k_1 - k_2}{k_1}} \cdot (A - x)^{\frac{k_2}{k_1}} \\ &= -\frac{k_1}{k_1 - k_2}(A - x)\left[1 - \left(1 - \frac{x}{t}\right)^{-\frac{k_1 - k_2}{k_1}}\right]. \end{aligned} \tag{23}$$

Wenn uns also die Verseifungskonstanten k_1 und k_2 gegeben sind und sowohl die Anfangskonzentration A des Neutralesters, als auch seine augenblickliche $(A - x)$ bekannt ist, so können wir mit Hilfe von Gleichung (23) die augenblickliche Konzentration y des ersten Verseifungsproduktes, des Halbesters, bzw. des estersauren Salzes angeben.

Die Konzentration z des zweiten Verseifungsproduktes ergibt sich aus der Beziehung $z = x - y$ zu:

$$z = \frac{k_1}{k_1 - k_2}\left[A - \frac{k_2}{k_1} \cdot x - A^{\frac{k_2 - k_1}{k_1}} \cdot (A - x)^{\frac{k_2}{k_1}}\right]. \tag{24}$$

Schliesslich besteht noch eine Beziehung zwischen der umgesetzten Menge x des Neutralesters und der verbrauchten Menge w des Alkalis. Es war $w = x + z$, so dass wir erhalten:

$$w = \frac{k_1}{k_1 - k_2}\left[A + \frac{k_1 - 2k_2}{k_1} \cdot x - A^{\frac{k_1 - k_2}{k_1}}(A - x)^{\frac{k_2}{k_1}}\right]. \tag{25}$$

II. Es bleibt nun noch der zweite Teil der Aufgabe, die Funktion w, deren Änderung experimentell gemessen werden kann, in ihrer Abhängigkeit von der Zeit t festzustellen; dadurch sind dann auch x, y und z in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur bekannt.

Nach Gleichung (8) ist:

$$dt = \frac{dx}{k_1(A-x)(B-w)} \tag{8}$$

Setzen wir für w den Wert aus Gleichung (25) ein, so erhalten wir:

$$t = \int_0^x \frac{dx}{k_1\left[A-x\right]\cdot\left[B-\frac{k_1}{k_1-k_2}\left(A+\frac{k_1-2k_2}{k_1}\cdot x - A\frac{k_1-k_2}{k_1}\cdot(A-x)^{\frac{k_2}{k_1}}\right)\right]}. \tag{26}$$

Diese Gleichung gibt uns also die Beziehung zwischen der Zeit t und der umgesetzten Menge x des Neutralesters. Sie scheint sich in dieser allgemeinen Form nicht integrieren zu lassen. Um die Abhängigkeit der verbrauchten Menge w des Alkalis von der Zeit zu finden, müssen wir in Gleichung (8) x durch $f(w)$ ersetzen, wozu Gleichung (25) die Möglichkeit bietet. Indessen ersieht man leicht, dass sich aus dieser **allgemeinen** Gleichung die Grösse x nicht auswerten lässt, was jedoch für besondere Fälle möglich ist.

Nehmen wir den besondern Fall, dass $k_1 = 2k_2$ ist[1]), so vereinfacht sich Gleichung (25) und liefert nach den erforderlichen Umformungen:

$$A - x = \frac{1}{4A}\cdot(2A-w)^2 \tag{27}$$

und:

$$dx = \frac{1}{2A}\cdot(2A-w)\cdot dw. \tag{28}$$

Durch Einsetzen dieser Werte geht Gleichung (8) über in:

$$dt = \frac{2\,.\,dw}{k_1(2A-w)(B-w)} \tag{29}$$

und:

$$k_2 = \frac{1}{t}\cdot\frac{1}{(2A-B)}\cdot\ln\frac{B(2A-w)}{2A(B-w)}. \tag{30}$$

Diese Gleichung hat dieselbe Form wie Gleichung (3) und unterscheidet sich nur dadurch, dass dort die Konzentration A des Esters, hier aber die Konzentration $2A$ der Estergruppen in Rechnung gesetzt wird.

Hat man bei der Verseifung **äquivalente** Mengen Ester und Alkali gewonnen, so wird $2A = B$, und Gleichung (29) geht analog wie Gleichung (4) über in:

[1]) E. **Abel**, Zeitschr. f. physik. Chemie **56**, 558 (1906).

$$k_2 = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{2A} \cdot \frac{w}{2A - w}. \tag{30a}$$

Wenn man also bei der alkalischen Verseifung eines Diesters die Gleichung (30) verwirklicht findet, darf man den Schluss ziehen, dass die beiden Konstanten k_1 und k_2 im Verhältnis 1 : 2 stehen. Man darf aber keineswegs annehmen, dass die Verseifung der beiden Estergruppen auf einmal vor sich geht. Denn dann würde eine trimolekulare Reaktion vorliegen:

$$R\begin{matrix} E_1 \\ E_2 \end{matrix} + 2NaOH \rightarrow R\begin{matrix} ONa \\ ONa \end{matrix} + E_1H + E_2H. \tag{31}$$

Hingegen ist es möglich, dass die bimolekulare Rechnungsweise auch noch unter andern Bedingungen zur Konstanz wie in Gleichung (3) oder (30) führt. Dies scheint in der Tat auch der Fall zu sein, wenn k_1 und k_2 identisch werden. Denn nach entsprechenden Umformungen erhält man aus Gleichung (25) die Beziehung:

$$w = x \tag{32}$$

so dass Gleichung (8) übergeht in:

$$k_1 . dt = \frac{dw}{(A - w)(B - w)} \tag{33}$$

und durch Integration in:

$$k_1 = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{A - B} \cdot \ln \frac{B(A - w)}{A(B - w)}, \tag{34}$$

identisch mit Gleichung (3). Die Beziehung $w = x$ ist aber physikalisch unmöglich; denn aus Gleichung (7) ergibt sich, dass dann auch $y = w$ sein muss, dass also $z = 0$ wird; d. h. der Neutralester wird wohl zum Halbester verseift, dieser aber zerfällt nicht mehr weiter, was in Wirklichkeit nicht zutrifft.

Eine andere Wurzel für die Bedingung $k_1 = k_2$ ist:

$$w = 2x + (A - x) \ln \frac{A - x}{A}. \tag{35}$$

Hieraus lässt sich aber x nicht aussondern, so dass Gleichung (26) dann auch nicht die Form der einfachen bimolekularen Gleichung annimmt.

Ist schliesslich allgemein $k_1 = n . k_2$, so lässt sich für Gleichung (26) kein bestimmtes Integral mehr angeben. Man ist also, wenn n, und bei bekanntem k_1 damit auch k_2 gesucht wird, auf Näherungsmethoden angewiesen. Die Konstante k_2 lässt sich, wie wir gesehen haben, aus Sonderversuchen mit estersauren Salzen bestimmen.

Wird nur die erste Periode der Verseifung in Rechnung gezogen, so ist x sehr klein gegen A. Setzt man $A-x$ in Gleichung (25) gleich A, so ergibt sich für den Beginn des Versuches:

$$x = \frac{n-1}{n-2} \cdot w, \tag{36}$$

und durch Einsetzen dieses Wertes in Gleichung (8) erhält man:

$$k_1 = n \, . \, k_2 = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{\frac{n-2}{n-1} \cdot A - B} \cdot \ln \frac{B\left(\frac{n-2}{n-1} \cdot A - w\right)}{\frac{n-2}{n-1} A(B-w)}. \tag{37}$$

Ist n sehr gross, so dass $\frac{n-2}{n-1}$ sich der 1 nähert, erhält man Gleichung (3). Man darf ferner auch annehmen, dass in der ersten Periode der Verseifung fast ausschliesslich der Neutralester verseift wird. Denn setzen wir in der ersten Zeit bei sehr kleinem x $A-x=A$, so geht Gleichung (23) über in:

$$y = 0, \tag{38}$$

d. h. es hat sich in der ersten Zeit der Verseifung nur eine unendlich kleine Menge Halbester gebildet. Deshalb ist auch $z = 0$, und es muss sein:

$$w = x. \tag{39}$$

Wir dürfen also zur Berechnung von k_1 die erste Periode der Verseifung und Gleichung (3) benutzen. In ähnlicher Weise hat auch O. Knoblauch[1]) diese Näherungsformel für k_1 abgeleitet. Er gibt auch noch eine Näherungsformel zur Bestimmung von k_2 aus den Ergebnissen der Neutralesterverseifung, die wir aus Gleichung (10) ableiten. Nach genügend langer Zeit ist der Neutralester fast vollständig verseift, so dass wir mit erlaubter Annäherung $x = A$ setzen können. Gleichung (10) geht dadurch über in:

$$-\frac{dy}{dt} = k_2 \, . \, y(B-w) = k_2 \, . \, y(B-2A+y), \tag{40}$$

woraus wir durch Integration erhalten:

$$-k_2 \, . \, t = \frac{1}{B-2A} \cdot \ln \frac{y(B-2A)}{(B-2A+y)}. \tag{41}$$

Den Wert von y können wir aber nicht direkt messen, so dass wir ihn durch w ausdrücken müssen. Da $x = A$ ist, so wird nach Gleichung (7):

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 26, 96 (1898).

$$y = 2A - w \tag{42}$$

und weiter:

$$k_2 . t = \frac{1}{2A - B} . \ln \frac{(2A - w)(B - 2A)}{B - w}. \tag{43}$$

Die absoluten Werte von w schliessen nun aber auch die Zeiten der Reaktion ein, wo wir x noch nicht gleich A setzen durften. Um diese Perioden zu eliminieren, nehmen wir die Differenz zweier Beobachtungen zu zwei benachbarten sehr grossen Zeiten. Dann wird schliesslich:

$$k_2 = \frac{1}{(2A - B)(t_2 - t_1)} . \ln \frac{(2A - w_2)(B - w_1)}{(2A - w_1)(B - w_2)}. \tag{44}$$

Benutzen wir bei der Verseifung äquivalente Menge Alkali und Ester, so wird $2A = B$, und Gleichung (44) ist unbestimmt. Unter Benutzung der Beziehung $B - 2A = 0$ lässt sich aber Gleichung (40) leicht integrieren, und man erhält schliesslich:

$$k_2 = \frac{1}{t_2 - t_1} . \frac{w_2 - w_1}{(2A - w_1)(2A - w_2)}. \tag{45}$$

Dadurch sind wir in den Stand gesetzt, die Werte der zweiten Konstanten auf zwei unabhängigen Wegen zu bestimmen und miteinander zu vergleichen.

Experimenteller Teil.

In der vorigen Abhandlung hatte sich gezeigt, dass die symmetrischen Diester einen überraschenden Unterschied von den unsymmetrischen aufweisen, indem die Verseifungskonstanten der beiden Estergruppen nur bei den erstern im Verhältnis 1 : 2 stehen. Es war nun anzunehmen, dass dieser Gegensatz sich auch bei der alkalischen Verseifung wiederfinden würde, eine Annahme, die indessen durchaus nicht zutrifft, wie wir weiter unten sehen werden.

Die vorliegende Untersuchung erstreckte sich daher ursprünglich nur auf zwei symmetrische Ester, nämlich Glykolacetat und Bernsteinsäureester, und auf einen unsymmetrischen, den Kampfersäureester. Als sich jedoch herausstellte, dass hier ein verschiedenes Verhalten nicht durch die Symmetrie, bzw. Gleichwertigkeit der Estergruppen bedingt zu sein schien, sondern dadurch, ob der Diester von einer Dicarbonsäure oder von einem mehrwertigen Alkohol herrührt, wurden noch Malonsäureester und Glycerinacetate in den Kreis der Untersuchung gezogen.

Die Verseifung wurde in der üblichen Weise vorgenommen. Es wurde eine gewisse Menge Alkali durch Verdünnen von 1-norm. Lauge mit kohlensäurefreiem Wasser im Messkolben dargestellt und auf die ge-

wünschte Temperatur im Thermostaten vorgewärmt. In einem andern Messkolben wurde dann eine wässerige, bzw. beim Kampfersäureester eine wässerig-methylalkoholische Lösung einer abgewogenen Menge Ester, bzw. estersauren Salzes hergestellt und ebenfalls vorgewärmt. Zur Zeit $t = 0$ wurden dann gleiche Mengen beider Lösungen in einem ausgedämpften, trocknen Erlenmeyerschen Kolben aus Jenenser Glas gemischt und in den Thermostaten gehängt. Der Kolben wurde durch einen Gummistopfen verschlossen, welcher ein kleines Natronkalkröhrchen trug und ein etwas weiteres, kurzes Rohr zum Durchführen der Pipette besass. Zum Zwecke der Titration wurden stets 25 ccm der Lösung entnommen und mit Phenolphtaleïn gegen 0·01-norm. *HCl* titriert. Nur beim Kampfersäureester wurde der stärkern Alkalikonzentration wegen 0·1-norm. *HCl* benutzt.

Die Konzentration der Ester und des Alkalis und ihre zeitlichen Änderungen sind in den Tabellen stets in ccm dieser Salzsäuren angegeben. Als Einheitskonzentration wird jedoch durchgängig, um die verschiedenen Konstanten miteinander vergleichen zu können, die 1-norm. Lösung benutzt. Die Werte für k sind daher mit $\frac{25}{0{\cdot}01} = 2500$, bzw. $\frac{25}{0{\cdot}1} = 250$ multipliziert.

Die Zeiteinheit ist hier die Minute, während bei den bedeutend langsamer verlaufenden sauren Verseifungen die Stunde benutzt wurde.

Zur Kontrolle der gemessenen Anfangskonzentrationen von Ester und Alkali wurde die Lösung noch vollständig verseift, indem eine gemessene Probe $^1/_2$ bis 1 Stunde im Wasserbade erhitzt wurde. Sie wurde dann in ein bestimmtes Quantum der 0·01-, bzw. 0·1-norm. *HCl* fliessen gelassen und mit Baryt zurücktitriert. Die Abweichung von der gravimetrisch bestimmten Esterkonzentration war meistens geringfügig.

Die Kampfersäureester mussten wiederum in methylalkoholischer Lösung bei höhern Temperaturen verseift werden. Es geschah dies in dem früher[1]) angegebenen Apparate, welcher Konzentrationsänderungen durch Verdampfen verhinderte.

Glykolacetate.

Das Glykoldiacetat ist von R. Kremann[2]) in alkalischer Lösung bei 0° und bei 19·8° verseift worden. Er fand bei der Berechnung der Werte nach der bimolekularen Formel gute Konstanz, während die tri-

---

[1]) Julius Meyer, Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 90 (1909).
[2]) Wien. Monatshefte **27**, 607 (1906).

molekulare Formel ein starkes Anwachsen von k mit fortschreitender Zeit aufwies.

Die benutzten Glykolacetate waren von **Kahlbaum** bezogen und wurden in ihrer wässerigen Auflösung, wenn nötig, durch einige Tropfen sehr verdünnter Lauge vorsichtig neutralisiert und erst dann mit dem Alkali gemischt.

Die Werte für k wurden stets nach der Gleichung einer bimolekularen Reaktion, Gleichung (3), bzw. Gleichung (30) berechnet.

In den folgenden Tabellen geben die Zahlen unter $(A-x)$ die Esterkonzentration, unter w die umgesetzte Menge Alkali und unter $(2A-w)$ endlich die zur Auswertung von Gleichung (30) notwendigen Werte, welchen zwar (vorläufig) keine konkrete Bedeutung zukommt, obwohl sie ein Analogon zu dem $(A-x)$ bei den einstufigen bimolekularen Reaktionen bilden, bei denen ja x und w identisch sind.

Bei verschiedenen Versuchen wurden die Anfangskonzentrationen von Ester und Alkali gleich gross genommen, also $A = B$, bzw. bei den Neutralestern $2A = B$. In diesem Falle wurde natürlich Gleichung (5), bzw. (30a) zur Berechnung herangezogen.

Tabelle 1.

Verseifung des Glykolmonoacetats in 0·01-norm. $NaOH$ bei 18°.

Zeit	$A-x$	$B-w$	w	k_2
0	31·70	25·00	0	—
2	27·08	20·38	4·62	8·74
5	21·98	15·28	9·72	9·43
8	19·20	12·50	12·50	8·95
11	17·34	10·64	14·36	7·75
15	15·00	8·30	16·70	8·80
20	13·10	6·40	18·60	8·92
25	11·70	5·00	20·00	9·13
30	10·84	4·14	20·86	9·05
45	8·88	2·18	22·82	9·66
60	8·25	1·54	23·45	8·91
∞	6·70	0	25·00	—
				8·734

Tabelle 2.

Verseifung des Glykolmonoacetats in 0·05-norm. $NaOH$ bei 18°.

Zeit	$A-x$	$B-w$	w	k_2
0	122·64	125·00	0	—
2	69·64	72·00	53·00	7·76
5	44·39	46·25	78·25	7·73
8	31·84	34·20	90·80	6·94
11	25·34	27·70	97·30	6·92
14	18·44	20·80	104·20	7·65
17	15·84	18·20	106·80	7·45

Zeit	$A-x$	$B-w$	w	k_2
20	13·54	15·90	109·10	7·48
25	10·84	13·20	111·80	7·53
30	9·14	11·50	113·50	7·42
45	5·84	8·20	116·80	7·56
∞	0	2·36	122·64	—
				7·444

Tabelle 3.

Verseifung des Glykolmonoacetats in 0·01-norm. $NaOH$ bei 25°.

Zeit	$A-x$	$B-w$	w	k_2
0	31·70	25·00	—	—
2	24·26	17·56	7·44	15·82
4	19·97	13·27	11·73	15·97
7	16·14	9·44	15·56	15·87
10	13·80	7·10	17·90	15·94
13	12·38	5·68	19·32	15·56
16	11·30	4·60	20·40	15·43
20	10·18	3·48	21·52	15·57
30	8·62	1·92	23·08	15·76
45	7·75	1·05	23·95	14·53
60	6·98	0·28	24·72	18·60
∞	6·70	0	25·00	—
				15·905

Tabelle 4.

Verseifung des Glykolmonoacetats in 0·02-norm. $NaOH$ bei 25°.

Zeit	$A-x$	$B-w$	w	k_2
0	48·30	50·00	0	—
2	28·98	30·68	19·32	16·48
5	17·80	19·50	30·50	16·65
8	12·45	14·15	35·85	17·25
11	9·90	11·60	38·40	16·52
14	7·65	9·35	40·65	15·98
17	6·65	8·35	41·65	16·67
20	5·60	7·30	42·70	16·93
25	4·50	6·20	43·80	16·77
30	3·65	5·35	44·65	17·02
45	2·30	4·00	46·00	16·92
∞	0	1·70	48·30	—
				16·719

Tabelle 5.

Verseifung des Glykoldiacetats in 0·02-norm. $NaOH$ bei 18°.

Zeit	$A-x$	$B-w$	w	k_2
0	50·00	50·00	0	—
2	37·32	37·32	12·68	8·48
5	27·90	27·90	22·10	7·94
8	22·44	22·44	27·56	7·67
11	18·70	18·70	31·30	7·62
15	15·24	15·24	34·76	7·60
20	12·96	12·96	37·04	7·15

Zeit	$2A-x$	$B-w$	w	k
25	11·00	11·00	39·00	7·10
30	9·06	9·06	40·94	7·55
45	5·90	5·90	44·10	8·30
60	5·16	5·16	44·84	7·26
∞	0	0	50·00	—
				7·667

Tabelle 6.

Verseifung des Glykoldiacetats in 0·01-norm. *NaOH* bei 18°.

Zeit	$2A-x$	$B-w$	w	k
0	25·00	25·00	0	—
2	21·60	21·60	3·40	7·87
5	18·18	18·18	6·82	7·51
8	15·50	15·50	9·50	7·66
11	13·78	13·78	11·22	7·40
15	11·55	11·55	13·45	7·77
20	10·12	10·12	14·88	7·35
25	8·68	8·68	16·32	7·53
30	7·60	7·60	17·30	7·58
45	5·74	5·76	19·26	7·43
60	4·50	4·50	20·50	7·60
∞	0	0	25·00	—
				7·570

Tabelle 7.

Verseifung des Glykoldiacetats in 0·01-norm. *NaOH* bei 25°.

Zeit	$2A-x$	$B-w$	w	k
0	29·36	25·00	0	—
2	22·36	18·00	7·00	16·08
5	16·74	12·38	12·62	16·17
8	13·58	9·22	15·78	16·26
11	11·56	7·20	17·80	16·32
14	10·13	5·77	19·23	16·45
17	9·28	4·92	20·08	16·00
20	8·34	3·98	21·02	16·60
25	7·66	3·30	21·70	15·64
30	6·91	2·55	22·45	15·94
45	5·66	1·30	23·70	16·82
∞	4·36	0	25·00	—
				16·228

Tabelle 8.

Verseifung des Glykoldiacetats in 0·05-norm. *NaOH* bei 25°.

Zeit	$2A-x$	$B-w$	w	k
0	132·16	125·00	0	—
2	50·67	43·51	81·49	16·85
5	28·54	21·38	103·62	16·28
8	20·51	13·35	111·65	16·32
11	16·16	9·00	116·00	16·79
14	14·06	6·90	118·10	16·35
17	12·61	5·45	119·55	16·08

Zeit	$2A - x$	$B - w$	w	k
20	11·71	4·55	120·45	15·52
25	10·41	3·25	121·75	15·46
30	9·46	2·30	122·70	15·80
45	7·90	0·74	124·26	17·86
∞	7·16	0	125·00	—
				16·431

In folgender Tabelle sind die Mittelwerte aus den vorhergehenden Versuchen zusammengestellt.

Tabelle 9.

Substanz	Temp.	k	Mittel
Glykolmonoacetat	18°	8·734	8·089
„	18	7·444	
„	25	15·905	16·312
„	25	16·719	
Glykoldiacetat	18	7·667	7·618
„	18	7·520	
„	25	16·228	16·330
„	25	16·431	

Die Tabellen 1—4 zeigen durch die gute Konstanz der Werte von k_2, dass die alkalische Verseifung des Monoacetats ganz glatt bimolekular verläuft. Auch die genügende Übereinstimmung der k_2-Werte, welche bei derselben Temperatur aus zwei Versuchen mit verschiedenen Konzentrationen bestimmt wurden, deuten darauf hin. Die k-Werte der Tabellen 5—8, welche sich auf das Diacetat beziehen, sind ebenfalls genügend konstant, wie schon R. Kremann gefunden hat. Ferner fallen diese k-Werte völlig mit denen von k_2 des Monoacetats zusammen, so dass wir nach Gleichung (30) den Schluss ziehen müssen, dass auch die alkalische Verseifung des Diacetats in zwei Stufen vor sich geht, deren Geschwindigkeitskonstanten im Verhältnis 1 : 2 stehen. Die erste Acetatgruppe wird also bei 18° mit der Geschwindigkeit $k_1 = 2k_2 = 2 . 8·089 = 16·178$ abgespalten, bei 25° mit $k_1 = 32·624$.

Die alkalische Verseifung des Glykoldiacetats entspricht also in ihrem Wesen völlig der sauren Verseifung der symmetrischen Diester.

Die Abhängigkeit der Verseifungsgeschwindigkeit von der Temperatur lässt sich durch die bekannte Formel:

$$\lg k = a + b . t \quad (46)$$

darstellen, woraus sich:

$$b = \frac{\lg k_{25} - \lg k_{18}}{7} \quad (47)$$

und: $$k_{t+10} : k_t = 10^{\cdot 10b} \tag{48}$$
für die übliche Temperaturdifferenz von 10° ergibt. Aus den experimentell gefundenen Werten von k_2 bei 18° und 25°, und demgemäss auch für k_1, berechnet sich:

$$b = 0{\cdot}04352$$

und: $$\lg k = 0{\cdot}12450 + 0{\cdot}04352\,.\,t.$$

R. Kremann hat das Glykoldiacetat bei 0° und bis 19·8° verseift und die Konstanten $k = k_2 = {}^1/_2 k_1 = 2{\cdot}5$ und 12·5 gefunden. Ich berechne für diese Temperatur mit dieser Formel die Werte 1·33 und 9·69, die sich von den Kremannschen Zahlen nicht allzuweit entfernen. Der Temperaturquotient ist:

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} = 2{\cdot}72.$$

Zum Schlusse wollen wir die alkalischen Verseifungskonstanten mit den sauren aus der vorhergehenden Abhandlung vergleichen. Rechnen wir diese auf Minuten um, so erhält man für 18° $k_2 = 0{\cdot}002410$ und für 25° $k_2 = 0{\cdot}004715$. Das Verhältnis dieser Werte zu den entsprechenden Konstanten der alkalischen Verseifung ist 3355 und 3460, so dass hier die Hydroxylionen ungefähr 3500mal schneller verseifen als die Wasserstoffionen.

Glycerinacetate.

Das Monacetin des Glycerins ist möglicherweise ein Gemisch von α- und von β-Monacetin, und in ganz entsprechender Weise ist vielleicht auch das Diacetin ein Gemisch von zwei Isomeren, so dass die Verhältnisse bei der Verseifung theoretisch ziemlich kompliziert liegen können, wie R. Wegscheider[1]) im Anschluss an meine Untersuchung über die saure Verseifung der Glycerinacetate[2]) ausgeführt hat. Trotzdem aber habe ich auch die Acetine in den Kreis der Untersuchung gezogen, da sich einerseits bei der sauren Verseifung ziemlich einfache und übersichtliche Verhältnisse ergeben hatten, und anderseits R. Kremann[3]) den Charakter der alkalischen Verseifung des Triacetins als bimolekular erkannt hatte. Wie sich nun durch Weiterentwicklung der vorhin abgeleiteten Gleichungen leicht zeigen lässt, muss auch eine in drei Stufen verlaufende bimolekulare Reaktion, wie sie in der alkalischen Triacetinverseifung vorliegt, den Eindruck einer einstufigen bimolekularen machen, wenn die Geschwindigkeitskonstanten der drei Stufen im Verhältnis 1 : 2 : 3 stehen.

---

[1]) Wien. Sitz.-Ber. math. naturw. Klasse **116**, IIb, November **1907**.
[2]) Z. f. Elektroch. **13**, 485 (1907).
[3]) Wien. Monatshefte **27**, 607 (1906).

Tabelle 10.

Verseifung des Glycerinmonoacetats in 0·01-norm. *KOH* bei 18°.

Zeit	$A-x$	$B-w$	w	k_2
0	25·00	25·00	0	—
3	20·07	20·07	4·93	8·18
6	16·55	16·55	8·45	8·53
9	14·25	14·25	10·75	8·38
12	12·68	12·68	12·32	8·12
15	11·37	11·37	13·63	8·00
20	9·38	9·38	15·62	8·34
25	8·00	8·00	17·00	8·49
30	7·22	7·22	17·78	8·23
45	5·44	5·44	19·56	7·98
60	4·42	4·42	20·58	7·78
∞	0	0	25·00	—
				8·203

Tabelle 11.

Verseifung des Glycerinmonoacetats in 0·02-norm. *KOH* bei 18°.

Zeit	$A-x$	$B-w$	w	k_2
0	56·85	50·00	—	—
2	43·03	36·18	13·82	8·22
5	31·82	24·97	25·03	8·35
8	25·97	19·12	30·88	8·12
11	22·13	15·28	34·72	8·05
15	18·50	11·65	38·35	8·13
20	15·60	8·75	41·25	8·21
25	13·90	7·05	42·95	8·03
30	12·65	5·80	44·20	7·95
45	10·33	3·48	46·52	7·65
60	9·00	2·15	47·85	7·92
∞	6·85	0	50·00	—
				8·063

Tabelle 12.

Verseifung des Glycerinmonoacetats in 0·02-norm. *KOH* bei 25°.

Zeit	$A-x$	$B-w$	w	k_2
0	56·85	50·00	0	—
2	34·20	27·35	22·65	17·42
5	22·55	15·70	34·30	17·08
8	17·40	10·55	39·45	16·98
11	14·45	7·60	42·40	17·22
14	12·65	5·80	44·20	17·00
17	11·35	4·50	45·50	17·13
20	10·55	3·70	46·30	16·84
25	9·40	2·55	47·45	17·20
30	8·80	1·95	48·05	16·82
45	7·60	0·85	49·15	16·78
∞	6·85	0	50·00	—
				17·047

Tabelle 13.

Verseifung des Glycerinmonoacetats in 0·01-norm. *KOH* bei 25°.

Zeit	$A-x$	$B-w$	w	k_3
0	25·00	25·00	0	—
2	18·52	18·52	6·48	17·52
5	13·18	13·18	11·82	17·96
8	10·36	10·36	14·64	17·66
11	8·57	8·57	16·43	17·45
14	7·40	7·40	17·60	17·02
17	6·38	6·38	18·62	17·23
20	5·67	5·67	19·33	17·06
25	4·72	4·72	20·28	17·18
30	4·05	4·05	20·95	17·26
45	2·80	2·80	22·20	17·64
∞	0	0	25·00	—
				17·398

Tabelle 14.

Verseifung des Glycerindiacetats in 0·01-norm. *KOH* bei 18°.

Zeit	$2A-w$	$B-w$	w	k
0	21·20	25·00	0	—
2	18·15	21·95	3·05	8·28
5	14·84	18·64	6·36	8·30
8	12·56	16·36	8·64	8·14
11	10·85	14·55	10·45	7·67
15	9·07	12·87	12·13	8·08
20	7·50	11·30	13·70	8·03
25	6·35	10·15	14·85	7·98
30	5·42	9·22	15·78	8·03
45	3·68	7·48	17·52	7·94
60	2·68	6·48	18·52	7·86
∞	0	3·80	21·20	—
				8·031

Tabelle 15.

Verseifung des Glycerindiacetats in 0·02-norm. *KOH* bei 18°.

0	58·60	50·00	0	—
2	45·46	36·86	13·24	7·41
5	33·58	24·98	25·02	7·98
8	27·64	19·04	30·96	7·78
11	23·78	15·18	34·82	7·67
15	20·18	11·58	38·42	7·70
20	17·37	8·77	41·23	7·63
25	15·50	6·90	43·10	7·58
30	14·05	5·45	44·55	7·66
45	11·58	2·98	47·02	7·74
60	10·45	1·85	48·15	7·63
∞	8·60	0	50·00	—
				7·678

Tabelle 16.

Verseifung des Glycerindiacetats in 0·01-norm. *KOH* bei 25°.

Zeit	$2A-w$	$B-w$	w	k
0	21·20	25·00	0	—
2	15·26	19·06	5·94	18·82
5	10·72	14·52	10·48	18·18
8	8·08	11·88	13·12	18·07
11	6·40	10·20	14·80	17·95
14	5·22	9·02	15·98	17·90
17	4·32	8·12	16·88	17·98
20	3·73	7·53	17·47	17·62
25	2·85	6·65	18·35	17·78
30	2·32	6·12	18·88	17·63
45	1·32	5·12	19·88	17·35
∞	0	3·80	21·20	—
				17·928

Tabelle 17.

Verseifung des Glycerindiacetats durch 0·02-norm. *KOH* bei 25°.

Zeit	$2A-w$	$B-w$	w	k
0	50·00	50·00	0	—
2	28·88	28·88	21·12	18·24
5	17·62	17·62	32·38	18·35
8	13·05	13·05	36·95	17·73
11	10·00	10·00	40·00	18·16
14	8·55	8·55	41·45	17·33
17	6·95	6·95	43·05	17·28
20	6·15	6·15	43·85	17·87
25	5·25	5·25	44·75	17·05
30	4·40	4·40	45·60	17·32
45	3·05	3·05	46·95	17·10
∞	0	0	50·00	—
				17·653

Tabelle 18.

Verseifung des Glycerintriacetats durch 0·02-norm. *KOH* bei 18°.

Zeit	$3A-w$	$B-w$	w	k
0	62·15	50·00	0	—
2	46·59	34·44	15·56	7·93
5	35·15	23·00	27·00	7·75
8	28·67	16·52	33·48	7·82
11	24·90	12·75	37·25	7·70
15	21·60	9·45	40·55	7·63
20	18·60	6·45	43·55	7·88
25	17·20	5·05	44·95	7·56
30	15·95	3·80	46·20	7·60
45	14·00	1·85	48·15	7·52
60	13·15	1·00	49·00	7·38
∞	12·15	0	50·00	—
				7·677

Tabelle 19.

Verseifung des Glycerintriacetats durch 0·01-norm. *KOH* bei 18°.

Zeit	$3A - w$	$B - w$	w	k
0	25·00	25·00	0	—
2	21·36	21·36	3·64	8·54
5	17·66	17·66	7·34	8·32
8	14·88	14·88	10·12	8·51
11	12·98	12·98	12·02	8·43
15	11·22	11·22	13·78	8·18
20	9·56	9·56	15·44	8·07
25	8·33	8·33	16·67	7·56
30	7·47	7·47	17·53	7·84
45	5·50	5·50	19·50	7·88
60	4·48	4·48	20·52	7·64
∞	0	0	25·00	—
				8·097

Tabelle 20.

Verseifung des Glycerintriacetats durch 0·01-norm. *KOH* bei 25°.

Zeit	$3A - w$	$B - w$	w	k
0	31·75	25·00	0	—
2	20·57	13·82	11·18	16·88
5	14·25	7·50	17·50	17·14
8	11·48	4·73	20·27	17·22
11	9·90	3·15	21·85	17·54
14	9·07	2·32	22·68	17·07
17	8·47	1·72	23·28	16·96
20	8·00	1·25	23·75	17·24
25	7·58	0·83	24·17	16·77
30	7·30	0·55	24·45	16·68
45	6·93	0·18	24·82	16·10
∞	11·75	0	25·00	—
				16·960

Tabelle 21.

Verseifung des Glycerintriacetats durch 0·02-norm. *KOH* bei 25°.

Zeit	$3A - w$	$B - w$	w	k
0	62·15	50·00	0	—
2	36·97	24·82	25·18	16·98
5	24·75	12·60	37·40	17·16
8	19·90	7·75	42·25	17·05
11	17·25	5·10	44·90	17·08
14	15·70	3·55	46·45	15·82
17	14·75	2·60	47·40	16·74
20	14·15	2·00	48·00	16·30
25	13·45	1·30	48·70	15·90
30	12·95	0·80	49·20	16·08
45	12·35	0·20	49·80	16·24
∞	12·15	0	50·00	—
				16·535

In folgender Tabelle sind die Mittelwerte aus den vorhergehenden Versuchen zusammengestellt. Dabei darf jedoch nicht unbeachtet bleiben, dass in sämtlichen Versuchsreihen die Konstanten eine Neigung zum Kleinerwerden aufweisen, wenngleich diese Abnahme auch niemals so gross ist, wie bei den Kremannschen Versuchen. Diese Erscheinung ist wohl darauf zurückzuführen, dass das Mono- und Diacetin durch ihre Isomeren verunreinigt waren. Die Theorie der Verseifung von Gemischen derartiger isomerer Glycerinester hat jüngst R. Wegscheider[1]) ausführlich behandelt, so dass ich nicht mehr darauf eingehen will.

Der Gang der Konstanten in den einzelnen Versuchsreihen ist indessen unbedeutend, so dass die Benutzung der Mittelwerte unbedenklich und ein Vergleich mit andern Verseifungen erlaubt ist.

Tabelle 22.

Substanz	Temp.	k	Mittel
Glycerinmonoacetat	18°	8·203	8·133
"	18	8·063	
"	25	17·398	17·223
"	25	17·047	
Glycerindiacetat	18	8·031	7·855
"	18	7·678	
"	25	17·928	17·790
"	25	17·653	
Glycerintriacetat	18	8·097	7·887
"	18	7·677	
"	25	16·960	16·742
"	25	16·535	

Die Tabellen 10—13 lassen einwandfrei erkennen, dass die alkalische Verseifung des Glycerinmonoacetats eine bimolekulare Reaktion ist, wie dies ja auch nicht anders zu erwarten ist. Die Werte von k in den folgenden Versuchen mit Di- und Triacetat, welche ebenfalls nach der einfachen bimolekularen Formel berechnet worden sind, zeigen ebenfalls genügende Konstanz und fallen ferner mit den k-Werten des Monoacetats zusammen. Demnach müssen sich die Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Acetatgruppen im Diacetat wie 1 : 2, im Triacetat wie 1 : 2 : 3 verhalten. Es sind also die Verseifungsgeschwindigkeiten der drei Estergruppen im Triacetin bei 18° $k_3 = 8{\cdot}133$, $k_2 = 2k_3 = 2 . 8{\cdot}133 = 16{\cdot}266$, und $k_1 = 3k_3 = 3 . 8{\cdot}133 = 24{\cdot}399$. Bei 25° sind die Werte $k_3 = 17{\cdot}223$, $k_2 = 34{\cdot}446$ und $k_1 = 51{\cdot}669$.

Es ist also die alkalische Verseifung des Glycerintriace-

[1]) Wien. Sitzungsber. Mathem. Naturw. Klasse 116, IIb, Nov. 1907.

tats ein Gegenstück zu der sauren Verseifung dieses Esters und entspricht ihr völlig in ihrem Wesen.

Der Wert b in Gleichung (46), welche die Abhängigkeit der Konstanten von der Temperatur darstellt, ergibt sich zu:

$$b = 0{\cdot}04655,$$

und:

$$\lg k = 0{\cdot}07236 + 0{\cdot}04655 \, . \, t.$$

R. Kremann hat das Triacetin bei 0° und bei 19·8° verseift und die Konstanten 3·5 und 14·5 gefunden. Ich berechne für diese Temperaturen aus der Formel die Werte 1·18 und 9·86, die sich von den Kremannschen Zahlen nicht allzuweit entfernen.

Der Temperaturquotient ergibt sich schliesslich nach Gleichung (48) zu:

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} = 2{\cdot}92.$$

Wir wollen ferner die Konstanten der alkalischen mit denen der sauren Verseifung vergleichen, die ich schon früher bestimmt habe[1]). Benutzen wir als Zeiteinheit die Minute, so ergibt sich die saure Verseifungskonstante für 18° zu $k_3 = 0{\cdot}00220$ und für 25° zu $k_3 = 0{\cdot}00433$. Das Verhältnis dieser Zahlen zu den entsprechenden Konstanten der alkalischen Verseifungen ist 3700 und 4000, so dass also die Hydroxylionen hier ungefähr 3750 mal schneller verseifen als die Wassertoffionen.

Malonsäureester.

Der Malonsäurediäthylester ist zuerst von Edv. Hjelt[2]) verseift worden. Er ging indessen nicht auf den stufenweisen Verlauf der Reaktion ein, sondern wertete seine Ergebnisse nach der empirischen Formel $k = \frac{w}{A - w} \cdot \frac{1}{\sqrt{t}}$ aus, die ihm meistens genügende Konstanz für diesen und andere Fälle aufwies. Den stufenförmigen Zerfall des Malonesters berücksichtigten dann H. Goldschmidt und V. Scholz[3]), die auch den Malonsäuremonoäthylester verseiften und für das Verhältnis der beiden Konstanten den Wert (angenähert) 1 : 100 fanden. W. Neelmeier[4]) hat den Neutral- und den Halbester in wässerigem Alkohol verseift. Im letztern Falle fand er gute Konstanz nach der bimolekularen Formel, und beim Diester erst dann, wenn er mit der Berechnung erst 40 Minuten nach Eintritt der Reaktion begann, d. h. wenn er die erste Periode unbeachtet liess.

---

[1]) Z. f. Elektroch. **13**, 485 (1907).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 1844 (1898).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 1333 (1906).

[4]) Diss. Halle 1902, 73 und 77.

Die erste Estergruppe des Diesters wird mit sehr grosser Geschwindigkeit verseift, so dass die Bestimmung der verbrauchten Alkalimenge mit sehr grossen Versuchsfehlern behaftet sein kann. Ich habe deshalb das Titrationsverfahren von Goldschmidt und Scholz benutzt. Für jede einzelne Bestimmung wurden abgemessene Volumina Diester und Alkali zur Zeit $t = 0$ zusammengegossen und zur Zeit t rasch in überschüssige Salzsäure gegeben, wodurch die Reaktion fast zum Stillstand kommt. Der Überschuss der Salzsäure wurde mit Ammoniak und p-Nitrophenol zurücktitriert.

Die Werte k_1 wurden nach Gleichung (3), bzw. (5) und die von k_2 beim Halbester nach Gleichung (3), bzw. (5), beim Diester aber nach Gleichung (44), bzw. (45) berechnet.

Tabelle 23.

Verseifung des Kaliumsalzes des Malonsäuremonoäthylesters durch 0·01-norm. KOH bei 18°.

Zeit	$A-w$	$B-w$	w	k_2
0	25·00	25·00	0	—
2	24·58	24·58	0·42	0·86
5	24·02	24·02	0·98	0·82
8	23·47	23·47	1·63	0·87
11	22·92	22·92	2·08	0·83
15	22·21	22·21	2·79	0·84
20	21·38	21·38	3·62	0·85
25	20·75	20·75	4·25	0·82
30	20·10	20·10	4·90	0·81
45	18·38	18·38	6·62	0·80
60	16·95	16·95	8·05	0·79
∞	0	0	25·00	—
				0·829

Tabelle 24.

Verseifung des Kaliumsalzes des Malonsäuremonoäthylesters durch 0·05-norm. KOH bei 18°.

Zeit	$A-w$	$B-w$	w	k_2
0	136·55	125·00	0	—
2	126·17	114·62	10·38	0·83
5	113·05	101·50	23·50	0·84
8	102·20	90·65	34·35	0·86
11	93·60	82·05	42·95	0·86
15	84·40	72·85	52·15	0·85
20	76·65	65·10	59·90	0·81
25	68·75	57·20	67·80	0·83
30	62·80	51·25	73·75	0·84
45	50·55	39·00	86·00	0·82
60	39·75	28·20	96·80	0·92
∞	11·55	0	125·00	—
				0·846

Tabelle 25.

Verseifung des Kaliumsalzes des Malonsäuremonoäthylesters durch 0·01-norm. *KOH* bei 25°.

Zeit	$A-w$	$B-w$	w	k_2
0	25·00	25·00	0	—
2	24·32	24·32	0·68	1·40
5	23·24	23·24	1·76	1·51
8	22·35	22·35	2·65	1·48
11	21·52	21·52	3·48	1·47
15	20·50	20·50	4·50	1·46
20	19·28	19·28	5·72	1·48
25	18·33	18·33	6·67	1·45
30	17·58	17·58	7·42	1·41
45	15·24	15·24	9·76	1·42
60	13·40	13·40	11·60	1·44
∞	0	0	25·00	—
				1·452

Tabelle 26.

Verseifung des Kaliumsalzes des Malonsäuremonoäthylesters durch 0·02-norm. *KOH* bei 25°.

Zeit	$A-w$	$B-w$	w	k_2
0	63·35	50·00	0	—
2	59·83	46·48	3·52	1·52
5	55·27	41·92	8·08	1·49
8	51·50	38·15	11·85	1·48
11	48·22	34·87	15·13	1·49
15	44·80	31·45	18 55	1·46
20	41·27	27·92	22·08	1·44
25	38·25	24·90	25·10	1.44
30	35·70	22·35	27·65	1·43
45	30·20	16·85	33·15	1·43
60	26·30	12·95	37·05	1·47
∞	13·35	0	50·00	—
				1·465

Tabelle 27.

Verseifung des Malonsäurediäthylesters durch 0·01-norm. *KOH* bei 18°.

Zeit	$A-w$	$2A-w$	$B-w$	w	k_1	k_2
0	25·00	50·00	25·00	0	—	—
2	12·75	—	12·75	12·25	48·2	—
4	10·90	—	10·90	14·10	32·3	—
6	10·65	—	10·65	14·35	22·4	—
8	10·50	—	10·50	14·50	17·3	—
10	10·30	—	10·30	14·70	14·3	—
20	9·50	—	9·50	15·50	8·2	—
90	—	30·12	5·12	19·88	—	—
110	—	29·10	4·10	20·90	—	0·93
120	—	28·65	3·65	21·35	—	1·01
130	—	28·25	3·25	21·75	—	0·91
∞	0	25·00	0	25·00	—	—
						0·950

Tabelle 28.

Verseifung des Malonsäurediäthylesters durch 0·02-norm. *KOH* bei 18°.

Zeit	$A-w$	$2A-w$	$B-w$	w	k_1	k_2
0	25·00	50·00	50·00	0	—	—
2	6·85	—	31·85	18·15	42·3	—
4	4·40	—	29·40	20·60	30·1	—
6	4·15	—	29·05	20·95	20·8	—
8	3·92	—	28·92	21·08	16·3	—
10	3·50	—	28·50	21·50	14·0	—
15	2·80	—	27·80	22·20	9·6	—
90	—	22·65	22·65	27·35	—	—
100	—	20·90	20·90	29·10	—	0·92
110	—	19·25	19·25	30·75	—	1·02
120	—	17·85	17·85	32·15	—	1·02
∞	—	0	0	50·00	—	—
						0·987

Tabelle 29.

Verseifung des Malonsäurediäthylesters durch 0·01-norm. *KOH* bei 25°.

0	25·00	50·00	25·00	0	—	—
2	10·50	—	10·50	14·50	69·1	—
4	9·25	—	9·25	15·75	42·6	—
6	8·50	—	8·50	16·50	32·4	—
8	8·10	—	8·10	16·90	26·1	—
10	7·40	—	7·40	17·60	23·8	—
15	6·30	—	6·30	18·70	19·8	—
90	—	26·40	1·40	23·60	—	—
100	—	26·20	1·20	23·80	—	1·46
110	—	26·05	1·05	23·95	—	1·22
120	—	25·90	0·90	24·10	—	1·48
∞	—	25·00	0	25·00	—	—
						1·387

Tabelle 30.

Verseifung des Malonsäurediäthylesters durch 0·02-norm. *KOH* bei 25°.

0	25·00	50·00	50·00	0	—	—
2	1·50	—	26·50	23·50	107·8	—
4	—	—	22·20	27·80	—	—
6	—	—	19·60	30·40	—	—
8	—	—	18·20	31·80	—	—
10	—	—	17·10	32·90	—	—
15	—	—	15·10	34·90	—	—
90	—	6·60	6·60	43·40	—	—
100	—	6·35	6·30	43·70	—	1·80
110	—	6·05	6·05	43·95	—	1·64
120	—	5·80	5·80	44·20	—	1·78
∞	—	0	0	50·00	—	—
						1·740

Tabelle 31.

Verseifung des Kaliumsalzes des Malonsäuremonomethylesters durch 0·01-norm. *KOH* bei 18°.

Zeit	$A-w$	$B-w$	w	k_2
0	25·00	25·00	0	—
2	24·49	24·49	0·51	1·04
5	23·74	23·74	1·26	1·06
8	23·10	23·10	1·90	1·03
11	22·50	22·50	2·50	1·01
15	21·80	21·80	3·20	0·98
20	20·68	20·68	4·32	1·04
25	19·93	19·93	5·07	1·02
30	19·10	19·10	5·90	1·03
45	17·35	17·35	7·65	0·98
60	15·54	15·54	9·46	1·01
∞	0	0	25·00	—
				1·020

Tabelle 32.

Verseifung des Kaliumsalzes des Malonsäuremonomethylesters durch 0·05-norm. *KOH* bei 18°.

Zeit	$A-w$	$B-w$	w	k_2
0	142·50	125·00	0	—
2	128·58	111·08	13·92	1·08
5	112·35	94·85	30·15	1·10
8	100·10	82·60	42·40	1·13
11	90·10	72·60	52·40	1·10
15	80·25	62·75	62·25	1·09
20	71·15	53·55	71·45	1·09
25	64·40	46·90	78·10	1·06
30	59·00	41·50	83·50	1·05
45	48·90	31·40	93·60	0·99
60	39·25	21·75	103·25	1·09
∞	17·50	0	125·00	—
				1·078

Tabelle 33.

Verseifung des Kaliumsalzes des Malonsäuremonomethylesters durch 0·01-norm. *KOH* bei 25°.

Zeit	$A-w$	$B-w$	w	k_2
0	25·00	25·00	0	—
2	24·14	24·14	0·86	1·78
5	22·94	22·94	2·06	1·80
8	21·87	21·87	3·13	1·79
11	20·83	20·83	4·17	1·82
15	19·67	19·67	5·33	1·80
20	18·56	18·56	6·44	1·73
25	17·30	17·30	7·70	1·78
30	16·33	16·33	8·67	1·77
45	13·80	13·80	11·20	1·80
60	12·92	12·92	12·08	1·78
∞	0	0	25·00	—
				1·785

Tabelle 34.

Verseifung des Kaliumsalzes des Malonsäuremonomethylesters durch 0·02-norm. *KOH* bei 25°.

Zeit	$A-w$	$B-w$	w	k_2
0	58·65	50·00	0	—
2	54·57	45·92	4·08	1·87
5	48·93	40·28	9·72	2·02
8	45·37	36·72	13·28	1·87
11	42·13	33·50	16·50	1·84
15	38·35	29·70	20·30	1·85
20	34·50	25·85	24·15	1·86
25	31·47	22·82	27·18	1·87
30	28·79	20·14	29·86	1·91
45	23·25	14·60	35·40	1·96
60	20·50	11·85	38·15	1·87
∞	8·65	0	50·00	—
				1·891

Tabelle 35.

Verseifung des Malonsäuredimethylesters durch 0·01-norm. *KOH* bei 18°.

Zeit	$A-w$	$2A-w$	$B-w$	w	k_1	k_2
0	25·00	50·00	25·00	0	—	—
2	12·30	—	12·30	12·70	51·6	—
4	10·75	—	10·75	14·25	33·1	—
6	10·45	—	10·45	14·55	23·3	—
8	10·30	—	10·30	14·70	17·8	—
10	10·05	—	10·05	14·95	14·8	—
15	9·30	—	9·30	15·70	11·3	—
90	—	27·30	2·30	22·70	—	—
100	—	26·95	1·95	23·05	—	1·52
110	—	26·60	1·60	23·40	—	1·85
120	—	26·20	1·20	23·80	—	2·72
∞	—	25·00	0	25·00	—	—
						2·030

Tabelle 36.

Verseifung des Malonsäuredimethylesters durch 0·02-norm. *KOH* bei 18°.

Zeit	$A-w$	$2A-w$	$B-w$	w	k_1	k_2
0	25·00	50·00	50·00	0	—	—
2	4·95	—	29·95	20·05	59·5	—
4	2·60	—	27·60	22·40	41·7	—
6	2·25	—	27·25	22·75	30·0	—
8	2·05	—	27·05	22·95	23·6	—
10	1·60	—	26·60	23·40	21·2	—
15	0·90	—	25·90	24·10	17·8	—
90	—	16·20	16·20	33·80	—	—
100	—	15·20	15·20	34·80	—	1·02
110	—	14·25	14·25	35·75	—	1·09
120	—	13·20	13·20	36·80	—	1·30
∞	—	0	0	50·00	—	—
						1·167

Tabelle 37.

Verseifung des Malonsäuredimethylesters durch 0·01-norm. *KOH* bei 25°.

Zeit	$A-w$	$2A-w$	$B-w$	w	k_1	k_2
0	25·00	50·00	25·00	0	—	—
2	9·30	—	9·30	15·70	84·3	—
4	8·05	—	8·05	16·95	52·5	—
6	7·35	—	7·35	17·65	40·1	—
8	6·95	—	6·95	18·05	32·5	—
10	6·25	—	6·25	18·75	30·0	—
15	5·20	—	5·20	19·80	25·4	—
90	—	25·75	0·75	24·25	—	—
100	—	25·60	0·60	24·40	—	2·17
110	—	25·50	0·50	24·50	—	1·78
120	—	25·40	0·40	24·60	—	2·18
∞	—	25·00	0	25·00	—	—
						2·110

Tabelle 38.

Verseifung des Malonsäuredimethylesters in 0·02-norm. *KOH* bei 25°.

Zeit	$A-w$	$2A-w$	$B-w$	w	k_1	k_2
0	25·00	50·00	50·00	0	—	—
2	0·80	25·80	25·80	24·20	151·5	—
4	—	21·85	21·85	28·15	—	—
6	—	18·45	18·45	31·55	—	—
8	—	17·05	17·05	32·95	—	—
10	—	16·00	16·00	34·00	—	—
15	—	14·95	14·95	35·05	—	—
90	—	4·00	4·00	46·00	—	—
100	—	3·85	3·85	46·15	—	2·35
110	—	3·75	3·75	46·25	—	1·73
120	—	3·65	3·65	46·35	—	1·82
∞	—	0	0	50·00	—	—
						1·967

Während die alkalischen Verseifungen der Kaliumsalze der Malonsäureestersäuren durchweg einfachbimolekularen Charakter tragen, ist dies bei den Neutralestern nicht mehr der Fall, im Gegensatz zu den Glykol- und Glycerinacetaten. Die Verseifungskonstanten der beiden Estergruppen stehen also hier nicht mehr im Verhältnis 1 : 2.

In folgender Tabelle sind die gefundenen Werte von k_2 zusammengestellt.

Tabelle 39.

Substanz	Temp.	k_2	Mittel
Monoäthylester	18°	0·829	0·837
„	18	0·846	
„	25	1·452	1·458
„	25	1·465	

Substanz	Temp.	k_2	Mittel
Diäthylester	18°	0·987	0·968
"	18	0·950	
"	25	1·387	1·563
"	25	1·740	
Monomethylester	18	1·020	1·049
"	18	1·078	
"	25	1·785	1·838
"	25	1·892	
Dimethylester	18	1·167	1·598
"	18	2·030	
"	25	2·110	2·039
"	25	1·967	

Die bei der Verseifung der Monoester gefundenen k_2-Werte werden aber durch die Ergebnisse der Diesterverseifung bestätigt, wenn auch einzelne nicht unbeträchtliche Abweichungen vorliegen, die zweifellos auf Versuchsfehler zurückzuführen sind.

Die Bestimmung von k_1 ist etwas unsicher, da die k_1-Werte in den vorliegenden Tabellen infolge der überaus raschen Reaktion mit der Zeit schnell sinken und keine Konstanz aufweisen. Zu angenäherten Werten gelangt man, wenn die einzelnen k_1-Werte in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur graphisch dargestellt werden. Extrapolieren wir so die k_1-Werte für den Beginn der Reaktion, also für die Zeit $t = 0$, so ergibt sich folgende Tabelle.

Tabelle 40.

Substanz	Temp.	k	Mittel
Diäthylester	18°	65	62·5
"	18	60	
"	25	120	135·5
"	25	150	
Dimethylester	18°	80	87·5
"	18	95	
"	25	140	170
"	25	200	

Diese Zahlen stellen natürlich nur Annäherungswerte dar. H. Goldschmidt und V. Scholz haben für den Äthylester bei 25° die Werte $k_2 = 1·27$ und $k_1 = 120$ (angenähert) gefunden. Die von mir erhaltenen Zahlen stimmen damit in guter Annäherung überein, so dass man sagen kann, dass die erste Estergruppe der Malonester rund hundertmal schneller verseift wird als die zweite. Bringt man demnach Malonsäurediäthyl- oder -dimethylester mit Alkali in Lösung, so wird schon nach sehr kurzer Zeit der weitaus grösste Teil des Di-

esters verschwunden sein, während der entstandene Monoester, bzw. das Salz dieser Estersäure bedeutend langsamer verseift wird. Benutzt man also einen Zeitpunkt, bei dem schon der grösste Teil des Diesters verseift ist, als Anfangspunkt der Reaktion, wie es W. Neelmeier getan hat, so muss man bei der Berechnung der Resultate nach der einfachen bimolekularen Gleichung die Konstante k_2 erhalten, während in den ersten Minuten gar keine Konstanz erreicht wird, wie H. Goldschmidt und V. Scholz gefunden haben.

Vergleicht man die Werte für den Methyl- und den Äthylester miteinander, so zeigt sich, dass der Methylester etwas schneller verseift wird als der Äthylester. Dieser Einfluss des Methylalkohols bei der alkalischen Verseifung ist schon früher bei den Estern einfacher organischer Säuren beobachtet worden[1]).

Was die Abhängigkeit der Malonesterverseifung von der Temperatur anbetrifft, so berechnet sich der Faktor b der bekannten Gleichung $\lg k = a + b.t$ zu folgenden Werten:

Tabelle 41.

Substanz	b_{k_2}	b_{k_1}
Monoäthylester	0·0343	—
Diäthylester	0·0299	0·0480
Monomethylester	0·0348	—
Dimethylester	[0·0036]	0·0412

Daraus ergeben sich dann die Temperaturquotienten für die Konstante k_1 des Äthylesters zu 3·05 und für k_2 zu 2·10, und für den Methylester zu 2·58 und 2·23.

Die Temperaturquotienten weichen demnach von den Werten, die bei andern Verseifungen gefunden wurden, nur erheblich und unregelmässig ab, was wohl durch die Versuchsfehler bedingt ist.

Bernsteinsäureester.

Der Bernsteinsäurediäthylester ist zuerst von Reicher[2]) alkalisch verseift worden, ohne dass er jedoch den stufenweisen Verlauf der Reaktion berücksichtigt hat. Hierauf hat dann W. Ostwald[3]) hingewiesen und eine Untersuchung durch O. Knoblauch[4]) veranlasst, die für das Verhältnis der beiden Konstanten k_1 und k_2 den Wert 10 ergab. In alkoholisch-wässeriger Lösung hat dann W. Neelmeier[5]) die Verseifung vorgenommen. Edv. Hjelt[6]) hat ebenfalls den Stufen-

[1]) van 't Hoff, Vorlesungen III (1. Aufl.), 128.
[2]) Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 4, 358 (1885).
[3]) Lehrb. d. allg. Chemie II, 2, 277.
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie 26, 96 (1898).
[5]) Diss. Halle 1902. [6]) Ber. d. d. chem. Ges. 31, 1844 (1898).

charakter der Reaktion vernachlässigt und die Ergebnisse mit Hilfe seiner empirischen Formel $k = \frac{1}{\sqrt{t}} \cdot \frac{x}{a-x}$ berechnet, der jedoch keine physikalische oder chemische Bedeutung zuzukommen scheint.

Obwohl die Verseifungsgeschwindigkeit der ersten Estergruppe bei den Bernsteinsäureestern bedeutend kleiner ist, als bei den Malonsäureestern, ist sie immer noch gross genug, um bei der titrimetrischen Bestimmung von k_1 nicht unerhebliche Versuchsfehler hervorzurufen. Es wurde daher bei der Titration der Verseifungsprodukte der Diester ebenso verfahren, wie bei den Malonsäurediäthylestern.

Tabelle 42.

Verseifung des Kaliumsalzes des Bernsteinsäuremonomethylesters in 0·01-norm. *KOH* bei 18°.

Zeit	$A-w$	$B-w$	w	k_2
0	25·00	25·00	0	—
2	24·42	24·42	0·58	1·20
5	23·58	23·58	1·42	1·19
8	22·72	22·72	2·28	1·26
11	21·85	21·85	3·15	1·31
15	20·97	20·97	4·03	1·28
20	20·00	20·00	5·00	1·25
25	19·05	19·05	5·95	1·25
30	17·25	17·25	7·15	1·33
45	15·90	15·90	9·10	1·27
60	14·42	14·42	10·58	1·22
∞	0	0	25·00	—
				1·256

Tabelle 43.

Verseifung des Kaliumsalzes des Bernsteinsäuremonomethylesters in 0·05-norm. *KOH* bei 18°.

Zeit	$A-w$	$B-w$	w	k_2
0	163·15	125·00	0	—
2	146·95	108·80	16·20	1·12
5	126·75	88·60	36·40	1·20
8	112·65	74·50	50·50	1·21
11	102·05	63·90	61·10	1·20
15	91·95	53·80	71·20	1·18
20	81·85	43·70	81·30	1·19
25	75·15	37·00	88·00	1·16
30	68·95	30·80	94·20	1·18
45	58·75	20·60	104·40	1·14
60	51·55	13·40	111·60	1·18
∞	38·15	0	125·00	—
				1·176

Tabelle 44.

Verseifung des Kaliumsalzes des Bernsteinsäuremonomethylesters in 0·01-norm. *KOH* bei 25°.

Zeit	$A-w$	$B-w$	w	k_2
0	25·00	25·00	0	—
2	23·96	23·96	1·04	2·17
5	22·57	22·57	2·43	2·16
8	21·24	21·24	3·76	2·21
11	20·25	20·25	4·75	2·13
15	18·72	18·72	6·28	2·24
20	17·50	17·50	7·50	2·14
25	15·88	15·88	9·12	2·29
30	15·23	15·23	9·77	2·14
45	12·75	12·75	12·25	2·13
60	10·80	10·80	14·20	2·19
∞	0	0	0	—
				2·180

Tabelle 45.

Verseifung des Kaliumsalzes des Bernsteinsäuremonomethylesters in 0·02-norm. *KOH* bei 25°.

0	54·30	50·00	0	—
2	50·05	45·75	4·25	2·13
5	44·95	40·65	9·35	2·10
8	40·58	36·28	13·72	2·14
11	37·45	33·15	16·85	2·08
15	33·75	29·45	20·55	2·09
20	29·75	25·45	24·55	2·14
25	26·55	22·25	27·75	2·19
30	24·30	20·00	30·00	2·19
45	19·55	15·25	34·75	2·14
60	16·60	12·30	37·70	2·11
∞	4·30	0	50·00	—
				2·131

Tabelle 46.

Verseifung des Bernsteinsäuredimethylesters in 0·01-norm. *KOH* bei 18°.

Zeit	$A-w$	$2A-w$	$B-w$	w	k_1	k_2
0	25·00	50·00	25·00	0	—	—
2	20·45	—	20·45	4·55	11·1	—
4	17·80	—	17·80	7·20	10·1	—
6	16·55	—	16·55	8·45	8·5	—
8	15·60	—	15·60	9·40	7·5	—
10	14·95	—	14·95	10·05	6·7	—
15	13·65	—	13·65	11·35	5·5	—
90	—	30·25	5·25	19·75	—	—
100	—	29·40	4·40	20·60	—	1·47
110	—	28·75	3·75	71·25	—	1·37
120	—	28·15	3·15	21·85	—	1·53
∞	—	25·00	0	25·00	—	—
						1·463

Tabelle 47.

Verseifung des Bernsteinsäuredimethylesters in 0·02-norm. *KOH* bei 18°.

Zeit	$A-w$	$2A-w$	$B-w$	w	k_1	k_2
0	25·00	50·00	50·00	0	—	—
2	16·45	—	41·45	8·55	11·6	—
4	13·25	—	38·25	11·75	9·2	—
6	10·85	—	35·85	14·15	8·3	—
8	9·15	—	34·15	15·85	7·8	—
10	8·05	—	33·05	16·95	7·2	—
20	2·85	—	27·85	22·15	7·9	—
90	—	14·35	14·35	35·65	—	—
100	—	13·35	13·35	36·65	—	1·31
110	—	12·50	12·50	37·50	—	1·27
120	—	11·85	11·85	33·15	—	1·10
∞	—	0	0	50·00	—	—
						1·227

Tabelle 48.

Verseifung des Bernsteinsäuredimethylesters durch 0·01-norm. *KOH* bei 25°.

Zeit	$A-w$	$2A-w$	$B-w$	w	k_1	k_2
0	25·00	50·00	25·00	0	—	—
2	18·35	—	18·35	6·65	18·2	—
4	16·95	—	16·95	8·05	11·9	—
6	15·05	—	15·05	9·95	11·0	—
8	14·85	—	14·85	10·13	8·5	—
10	14·05	—	14·05	10·95	7·8	—
15	12·05	—	12·05	12·95	7·1	—
90	—	27·95	2·95	22·05	—	—
100	—	27·45	2·45	22·55	—	1·67
110	—	27·00	2·00	23·00	—	1·86
120	—	26·65	1·65	23·35	—	1·79
∞	—	25·00	0	25·00	—	—
						1·773

Tabelle 49.

Verseifung des Bernsteinsäuredimethylesters durch 0·02-norm. *KOH* bei 25°.

Zeit	$A-w$	$2A-w$	$B-w$	w	k_1	k_2
0	25·00	50·00	50·00	0	—	—
2	15·35	—	40·35	9·65	13·7	—
4	12·30	—	37·30	12·70	10·9	—
6	9·75	—	34·75	15·25	9·6	—
8	8·05	—	33·05	16·95	9·0	—
10	7·00	—	32·00	18·00	8·3	—
15	2·95	—	27·95	22·05	10·4	—
90	—	9·20	9·20	40·80	—	—
100	—	8·60	8·60	41·40	—	1·94
110	—	8·00	8·00	42·00	—	2·21
120	—	7·35	7·35	42·65	—	2·77
∞	—	0	0	50·00	—	—
						2·307

Tabelle 50.

Verseifung des Kaliumsalzes des Bernsteinsäuremonoäthylesters durch 0·01-norm *KOH* bei 18°.

Zeit	$A - w$	$B - w$	w	k_2
0	25·00	25·00	0	—
2	24·54	24·54	0·46	0·94
5	23·82	23·82	1·18	0·99
8	23·11	23·11	1·89	1·02
11	22·56	22·56	2·44	0·98
15	21·95	21·95	3·05	0·93
20	21·14	21·14	3·86	0·91
25	20·32	20·32	4·68	0·90
30	19·68	19·68	5·32	0·90
45	17·46	17·46	7·54	0·96
60	16·03	16·03	8·97	0·93
∞	0	0	25·00	—
				0·946

Tabelle 51.

Verseifung des Kaliumsalzes des Bernsteinsäuremonoäthylesters durch 0·05-norm. *KOH* bei 18°.

Zeit	$A - w$	$B - w$	w	k_2
0	141·85	125·00	0	—
2	129·05	112·20	12·80	1·00
5	113·55	96·70	28·30	1·02
8	102·05	85·20	39·80	1·00
11	91·50	74·65	50·35	1·04
15	80·45	63·60	61·40	1·02
20	71·35	54·50	70·50	1·06
25	64·00	47·15	77·85	1·06
30	58·60	41·75	83·25	1·05
45	46·35	29·50	95·50	1·07
60	40·05	23·20	101·80	1·03
∞	16·85	0	125·00	—
				1·040

Tabelle 52.

Verseifung des Kaliumsalzes des Bernsteinsäuremonoäthylesters durch 0·01-norm *KOH* bei 25°.

Zeit	$A - w$	$B - w$	w	k_2
0	25·00	25·00	0	—
2	24·25	24·25	0·75	1·54
5	23·17	23·17	1·83	1·58
8	22·14	22·14	2·86	1·61
11	21·27	21·27	3·73	1·58
15	20·13	20·13	4·87	1·61
20	18·97	18·97	6·07	1·60
25	17·85	17·85	7·15	1·60
30	17·13	17·13	7·87	1·53
45	14·62	14·62	10·38	1·58
60	13·12	13·12	11·88	1·53
∞	0	0	25·00	—
				1·576

Tabelle 53.

Verseifung des Kaliumsalzes des Bernsteinsäuremonoäthylesters durch 0·02-norm. KOH bei 25°.

Zeit	$A-w$	$B-w$	w	k_2
0	58·60	50·00	0	—
2	54·90	46·30	3·70	1·69
5	50·25	41·65	8·35	1·68
[8	48·65	40·00	10·00	1·31]
11	43·30	34·70	15·30	1·66
15	39·85	31·25	18·75	1·63
20	36·02	27·42	22·58	1·66
25	33·30	24·70	25·30	1·62
30	30·30	21·70	28·30	1·70
45	25·05	16·45	33·55	1·69
60	21·90	13·30	36·70	1·65
∞	8·60	0	50·00	—
				1·663

Tabelle 54.

Verseifung des Bernsteinsäurediäthylesters durch 0·01-norm. KOH bei 18°.

Zeit	$A-w$	$2A-w$	$B-w$	w	k_1	k_2
0	25·00	50·00	25·00	0	—	—
2	20·70	—	20·70	4·30	10·4	—
4	18·05	—	18·05	6·95	9·6	—
6	16·95	—	16·94	8·05	7·9	—
8	16·10	—	16·10	8·90	6·9	—
10	15·55	—	15·55	9·45	6·1	—
15	14·25	—	14·25	10·75	5·0	—
90	—	31·20	6·20	18·80	—	—
100	—	30·35	5·35	19·65	—	1·20
110	—	29·70	4·70	20·30	—	1·08
120	—	29·10	4·10	20·90	—	1·16
∞	—	25·00	0	25·00	—	—
						1·147

Tabelle 55.

Verseifung des Bernsteinsäurediäthylesters in 0·02-norm. KOH bei 18°.

0	25·00	50·00	50·00	0	—	—
2	17·20	—	42·20	7·80	10·2	—
4	13·95	—	38·95	11·05	8·3	—
6	11·60	—	36·60	13·40	7·6	—
8	9·85	—	34·85	15·15	7·1	—
10	8·75	—	33·25	16·25	6·4	—
15	6·10	—	31·10	18·90	6·2	—
90	—	16·10	16·10	33·90	—	—
100	—	15·15	15·15	34·85	—	0·98
110	—	14·25	14·25	35·75	—	1·04
120	—	13·55	13·55	36·45	—	0·91
∞	—	0	0	50·00	—	—
						0·977

Tabelle 56.

Verseifung des Bernsteinsäurediäthylesters durch 0·01-norm. KOH bei 25°.

Zeit	$A-w$	$2A-w$	$B-w$	w	k_1	k_2
0	25·00	50·00	25·00	0	—	—
2	19·05	—	19·05	5·95	15·6	—
4	17·60	—	17·60	7·40	10·5	—
6	15·65	—	15·65	9·35	10·0	—
8	15·40	—	15·40	9·60	7·8	—
10	14·70	—	14·70	10·30	7·1	—
15	12·65	—	12·65	12·35	6·5	—
90	—	28·80	3·80	21·20	—	—
100	—	28·25	3·25	21·75	—	1·35
110	—	27·85	2·85	22·15	—	1·17
120	—	27·40	2·40	22·60	—	1·55
∞	—	25·00	0	25·00	—	—
						1·323

Tabelle 57.

Verseifung des Bernsteinsäurediäthylesters in 0·02-norm. KOH bei 25°.

Zeit	$A-w$	$2A-w$	$B-w$	w	k_1	k_2
0	25·00	50·00	50·00	0	—	—
2	16·05	—	41·05	8·95	12·3	—
4	12·95	—	37·95	12·05	9·5	—
6	10·40	—	35·40	14·60	8·8	—
8	8·70	—	33·70	16·30	8·1	—
10	7·55	—	32·55	17·45	7·7	—
15	3·65	—	28·65	21·35	7·5	—
90	—	11·40	14·40	38·60	—	—
100	—	10·55	10·55	39·45	—	1·76
110	—	9·80	9·80	40·20	—	1·81
120	—	9·05	9·05	40·95	—	1·83
∞	—	0	0	50·00	—	—
						1·800

Überblickt man die Ergebnisse der einzelnen Tabellen, so zeigt sich, dass die alkalische Verseifung der Bernsteinsäureestersäuren sehr genau den Gesetzen der bimolekularen Reaktion folgt. Die hierbei erhaltenen Verseifungskonstanten k_2 der zweiten Estergruppe werden durch die Resultate der Verseifung der Diester bestätigt, wenngleich die hierbei berechneten Werte stark schwanken. Sämtliche k_2-Werte sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 58.

Substanz	Temp.	k_2	Mittel
Monomethylester	18°	1·256	
„	18	1·176	1·280
Dimethylester	18	1·227	
„	18	1·463	

Substanz	Temp.	k_2	Mittel
Monomethylester	25°	2·180	2·098
"	25	2·131	
Dimethylester	25	2·307	
"	25	1·773	
Monoäthylester	18	0·946	1·028
"	18	1·040	
Diäthylester	18	1·147	
"	18	0·977	
Monoäthylester	25	1·576	1·590
"	25	1·663	
Diäthylester	25	1·323	
"	25	1·800	

Die Bestimmung der Verseifungskonstanten k_1 der ersten Estergruppe ist auch bei den Bernsteinsäureestern mit einiger Unsicherheit behaftet. Stellen wir die Abhängigkeit von k_1 von der Zeit durch eine Kurve dar, so lässt sich die Verseifungskonstante für die Zeit $t = 0$ extrapolieren. Die so gewonnenen Zahlen, die allerdings nur mit Vorsicht zu benutzen sind und nur rohe Annäherungen darstellen, sind in folgender Tabelle enthalten:

Tabelle 59.

Substanz	Temp.	k_1	Mittel
Dimethylester	18°	12	12·5
"	18	13	
Diäthylester	18	11	11·0
"	18	11	
Dimethylester	25	19	20·5
"	25	22	
Diäthylester	25	16	16·5
"	25	17	

O. Knoblauch hat für den Bernsteinsäurediäthylester bei 25° die Werte $k_1 = 13·78$ und $k_2 = 1·462$ gefunden. Die von mir gefundenen Zahlen stimmen hiermit annähernd überein. Wir dürfen demnach mit Sicherheit behaupten, dass die erste Estergruppe des Bernsteinsäuredimethyl- und des -diäthylesters zehnmal schneller durch Alkali verseift wird als die zweite. Bernsteinsäureester verhält sich bei der alkalischen Verseifung also ebenso wie Malonsäureester, beide aber anders als die Glykol- und die Glycerinester.

Vergleicht man die Konstanten des bernsteinsauren Methyls mit denen des Äthylesters, so zeigt sich wiederum, dass die Methylgruppen etwas rascher der Verseifung anheimfallen, als die Äthylgruppen. Die k_2-Werte stehen bei 18° im Verhältnis 1·25 : 1 und bei 25° im Verhältnis 1·31 : 1.

Was schliesslich die Abhängigkeit der Bernsteinsäureesterverseifung von der Temperatur anbetrifft, so berechnen wir den Faktor b der Gleichung $\lg k = a + b.t$ zu folgenden Werten:

Tabelle 60.

Substanz	b_{k_2}	b_{k_1}
Monomethylester	0·0355	—
Dimethylester	0·0236	0·0307
Monoäthylester	0·0303	—
Diäthylester	0·0239	0·0251

Die aus den Verseifungswerten des Diesters erhaltenen Zahlen sind etwas unsicher, was sich auch in den abweichenden Zahlen der Temperaturquotienten deutlich zeigt. Der Temperaturquotient der zweiten Verseifungskonstante ist beim Monomethylester 2·26, beim Dimethylester aber nur 1·72, beim Monoäthylester 2·01, beim Diäthylester aber nur 1·73. Die höhern Werte liegen der Wahrheit zweifellos am nächsten. Die Temperaturquotienten für k_1 sind beim Dimethylester 2·03 und beim Diäthylester 1·78 und dürfen nur als rohe Annäherungen betrachtet werden.

Vergleichen wir zum Schluss die Konstanten der alkalischen und der sauren Verseifung miteinander, so ergibt sich, dass die k_2-Werte des Methylesters bei 18° im Verhältnis 2088 und bei 25° im Verhältnis 1731 stehen. Für den Äthylester erhalten wir die Zahlen 1616 und 1311. Bei den Bernsteinsäureestern verseifen demnach die Hydroxylionen 1700 mal schneller als die Wasserstoffionen.

Kampfersäuremethylester.

Neben den vier symmetrischen Diestern wurde als unsymmetrisch gebaute Verbindung noch der Kampfersäuredimethylester und seine beiden isomeren Halbester, der *E*- und der *V*-Kampfersäuremonomethylester der alkalischen Verseifung unterworfen. Ebenso wie bei der Katalyse durch Wasserstoffionen geht auch hier die Aufspaltung der Estergruppen sehr langsam vor sich. Aus diesem Grunde wurde sie bei höhern Temperaturen vorgenommen. Die Methode der Verseifung war dieselbe wie bei der sauren Verseifung.

Die Werte für k_1 und k_2 lassen sich leicht aus den Verseifungszahlen der beiden isomeren Halbester gewinnen. Die Theorie der alkalischen Verseifung des Dimethylesters ist jedoch recht kompliziert. Während nämlich bei den bisher untersuchten symmetrischen Diestern die Verseifung stets mit der Abspaltung ein und derselben Estergruppe einsetzte, die durch die Verseifungskonstante k_1 charakterisiert war,

liegt hier bei den unsymmetrischen Diestern ein bedeutend verwickelterer Vorgang vor. Wir hatten gesehen, dass eine und dieselbe Estergruppe eines symmetrischen Diesters mit verschiedener Geschwindigkeit abgespalten wird, je nachdem, ob die zweite Estergruppe noch vorhanden ist oder nicht. Sind nun in einem unsymmetrischen Diester die verschiedenen Estergruppen E und E' vorhanden, so muss auch jeder eine besondere Verseifungskonstante zukommen, je nachdem, ob die andere Estergruppe noch vorhanden ist oder nicht. Aus dem Neutralester wird die Estergruppe E mit der Geschwindigkeit k_1 abgespalten, und entsprechend die Estergruppe E' mit der Geschwindigkeit k_1'. Liegt dann ein Halbester mit der E-Gruppe vor, so hat diese die Verseifungskonstante k_2, während einem Halbester mit der E'-Gruppe die Konstante k_2' zukommt.

Bei der alkalischen Verseifung eines unsymmetrischen Diesters sind also vier Verseifungskonstanten zu berücksichtigen. Die Konstanten k_2 und k_2' (die vorhin noch als k_1 und k_2 bezeichnet wurden) lassen sich durch die Verseifung der isomeren Halbester gewinnen.

Bringen wir demnach einen unsymmetrischen Diester in alkalischer Lösung zur Verseifung, so werden sich zwei Vorgänge nebeneinander abspielen. Von einem Teile des Diesters wird die E-Gruppe zuerst mit der Geschwindigkeit k_1 abgespalten, worauf die Reaktion dann unbeeinflusst weiter verläuft. Von einem zweiten Teile aber wird die E'-Gruppe verseift, charakterisiert durch k_1'. Nach vollendeter Verseifung stehen diese beiden Teile im Verhältnis $k_1 : k_1'$. Beide, nebeneinander verlaufende Reaktionen lassen sich nicht trennen, so dass eine Bestimmung von k_1 und k_1' auf diesem Wege nicht möglich ist, und sich eine Untersuchung der Reaktion wie früher bei der sauren Verseifung erübrigt. Die Möglichkeit der Berechnung von k_1 und k_1' aus k_2 und k_2' soll später erörtert werden.

Tabelle 61.

Verseifung des Kaliumsalzes des E-Kampfersäuremethylesters in einer Lösung von 25 ccm 1-norm. KOH, 100 ccm Methylalkohol und 125 ccm Wasser bei 35°.

Zeit	$A-w$	$B-w$	w	k_2
0	25·00	25·00	0	—
10	19·45	19·45	5·55	0·28
20	17·70	17·70	7·30	0·21
30	11·50	11·50	13·50	0·39
45	10·55	10·55	14·45	0·30
60	8·95	8·95	16·05	0·30
90	8·20	8·20	16·20	0·22
120	7·45	7·45	17·55	0·20

Zeit	$A-w$	$B-w$	w	k_2
180	5·40	5·40	19·60	0·21
240	3·15	3·15	21·85	0·29
360	2·35	2·35	22·65	0·27
∞	0	0	25·00	—
				0·267

Tabelle 62.

Verseifung des Kaliumsalzes des *E*-Kampfersäuremonomethylesters in einer Lösung von 25 ccm 1-norm. *KOH*, 100 ccm Methylalkohol und 125 ccm Wasser bei 45°.

0	61·25	25·00	0	—
5	50·45	14·20	10·80	0·51
10	44·10	7·85	17·15	0·57
15	40·40	4·15	20·85	0·52
20	38·40	2·15	22·85	0·69
30	36·85	0·60	24·40	0·74
∞	36·25	0	25·00	—
				0·606

Tabelle 63.

Verseifung des Kaliumsalzes des *V*-Kampfersäuremonomethylesters in einer Lösung von 25 ccm 1-norm. *KOH*, 100 ccm Methylalkohol und 125 ccm Wasser bei 35°.

Zeit	$A-w$	$B-w$	w	k_2'
0	25·00	25·00	0	—
30	24·50	24·50	0·50	0·0068
60	23·55	23·55	1·45	0·0103
90	23·15	23·15	1·85	0·0089
120	22·90	22·90	2·10	0·0077
150	22·35	22·35	2·65	0·0079
180	21·90	21·90	3·10	0·0079
240	21·75	21·75	3·25	0·0062
360	20·65	20·65	4·35	0·0058
480	20·50	20·50	4·50	0·0045
600	19·85	19·85	5·15	0·0043
∞	0	0	25·00	—
				0·00703

Tabelle 64.

Verseifung des Kaliumsalzes des *V*-Kampfersäuremonomethylesters in einer Lösung von 25 ccm 1-norm. *KOH*, 100 ccm Methylalkohol und 125 ccm Wasser bei 45°.

0	47·50	25·00	0	—
30	46·15	23·65	1·35	0·0087
60	44·35	21·85	3·15	0·0126
90	43·40	20·90	4·10	0·0109
120	42·15	19·65	5·35	0·0112
150	41·65	19·15	5·85	0·0102
180	40·60	18·10	6·90	0·0104
240	38·30	15·80	9·20	0·0113

Zeit	$A - w$	$B - w$	w	k_2'
360	35·15	12·65	12·35	0·0117
480	31·85	9·35	15·65	0·0135
600	30·50	8·00	17·00	0·0129
∞	22·50	0	25·00	—
				0·01134

Tabelle 65.

Verseifung des Kampfersäuredimethylesters in einer Lösung von 25 ccm 1-norm. *KOH*, 100 ccm Methylalkohol und 125 ccm Wasser bei 35°.

0	25·00	25·00	0	—
10	19·30	19·30	5·70	0·29
20	17·55	17·55	7·45	0·21
30	11·40	11·40	13·60	0·40
45	10·35	10·35	14·65	0·31
60	8·65	8·65	16·35	0·32
90	8·40	8·40	16·60	0·22
120	6·95	6·95	18·05	0·22
180	4·75	4·75	20·25	0·24
240	2·40	2·40	22·60	0·39
360	1·65	1·65	23·35	0·40
∞	0	0	25·00	—

Tabelle 66.

Verseifung des Kampfersäuredimethylesters in einer Lösung von 50 ccm 1-norm. *KOH*, 100 ccm Methylalkohol und 100 ccm Wasser bei 35°.

0	53·50	50·00	0	—
5	45·45	41·95	8·05	0·178
10	40·45	36·95	13·05	0·163
15	37·30	34·20	15·80	0·091
20	35·05	31·55	18·45	0·071
30	27·25	23·75	26·25	0·162
45	23·40	19·90	30·10	0·148
60	20·20	16·70	33·30	0·145
90	19·45	15·95	34·05	0·103
120	17·40	13·90	36·10	0·093
180	12·85	9·35	40·65	0·098
∞	3·50	0	50·00	—

Es folgt also die alkalische Verseifung der beiden isomeren Kampfersäuremonomethylester streng den Gesetzen der bimolekularen Reaktion, während die Aufspaltung des Dimethylesters komplizierteren Gesetzen gehorcht. Bemerkenswert ist, dass die Konstante k der Tabellen 65 und 66, welche nach Gleichung (3) berechnet wurde, einen unregelmässigen Gang aufweist, in beiden Tabellen aber stark verschieden ist. Würden die beiden ersten Verseifungskonstanten der beiden Estergruppen im Verhältnis 1 : 2 stehen, so müsste zwar nach dieser Formel Konstanz auftreten, ausserdem müssten aber die Konstanten beider Tabellen

identisch sein, was durchaus nicht der Fall ist. In folgender Tabelle sind die Werte k_2 und k_2' zusammengestellt:

Tabelle 67.

Substanz	Temp.	k_2
E-Ester	35°	0·267
„	45	0·606
V-Ester	35	0·00703
„	45	0·01134

Das Verhältnis der Verseifungsgeschwindigkeiten der beiden unsymmetrischen Estergruppen in den Monomethylestern der Kampfersäure ist also bei 35° 38·0 : 1 und bei 45° 53·4 : 1, im Durchschnitt also 45·7 : 1. Ein ähnliches Verhältnis hat auch Neelmeier unter etwas andern Bedingungen gefunden. Es ist also zweifellos, dass die alkalische Verseifung des Kampfersäuredimethylesters sich scharf unterscheidet von den Glykol- und Glycerinesterverseifungen. Inwiefern sich der unsymmetrische Kampfersäureester von den symmetrischen Bernstein- und Malonsäureestern unterscheidet, werden wir weiter unten sehen.

Der Faktor b der Gleichung $\lg k = a + b \cdot t$, welche die Abhängigkeit von k von der Temperatur ausdrückt, berechnet sich für die *E*-Kampfersäuremonomethylestersäure zu 0·0509 und für den *V*-Ester zu 0·0297, woraus sich der Temperaturquotient dann zu 3·23 und 1·99 ergibt. Allzu grosses Gewicht lege ich diesen Zahlen indessen nicht bei, da die Versuchsfehler in den Tabellen 61—64 ein nicht unbedenkliches Schwanken der Konstanten veranlassen und die Genauigkeit herabmindern. Immerhin genügen diese Zahlen, um zu zeigen, dass die Temperaturquotienten der Kampfersäureesterverseifung von denen der andern Verseifungen nicht nennenswert abweichen.

Experimentelle Ergebnisse.

Bei der Untersuchung der sauren Verseifung der organischen Diester hatte sich ergeben, dass die symmetrischen Diester sich von den unsymmetrisch gebauten scharf unterscheiden, indem in der ersten Gruppe die erste Estergruppe doppelt so schnell abgespalten wird wie die zweite. Bei der zweiten Gruppe besitzt jede der beiden Estergruppen ihre besondere Verseifungskonstante, die untereinander ein beliebiges Verhältnis aufweisen können.

Bei der alkalischen Verseifung haben wir nun ebenfalls eine Gruppe von Diestern, deren Aufspaltung den Charakter einer einfachen bimolekularen Reaktion trägt, während in Wirklichkeit eine Stufenreaktion

vorliegt. Nach den theoretischen Darlegungen muss auch hier die erste Estergruppe doppelt so schnell verseift werden als die zweite. In diese Gruppe gehören die Glykol- und Glycerinester, nicht aber mehr, wie bei der sauren Verseifung, auch die Bernsteinsäureester. Auch die Malonsäureester verhalten sich trotz der Identität beider Estergruppen anders. Wir müssen hier demnach die Ester dieser symmetrischen Säuren zusammen mit den unsymmetrischen Estern in eine zweite Gruppe stellen.

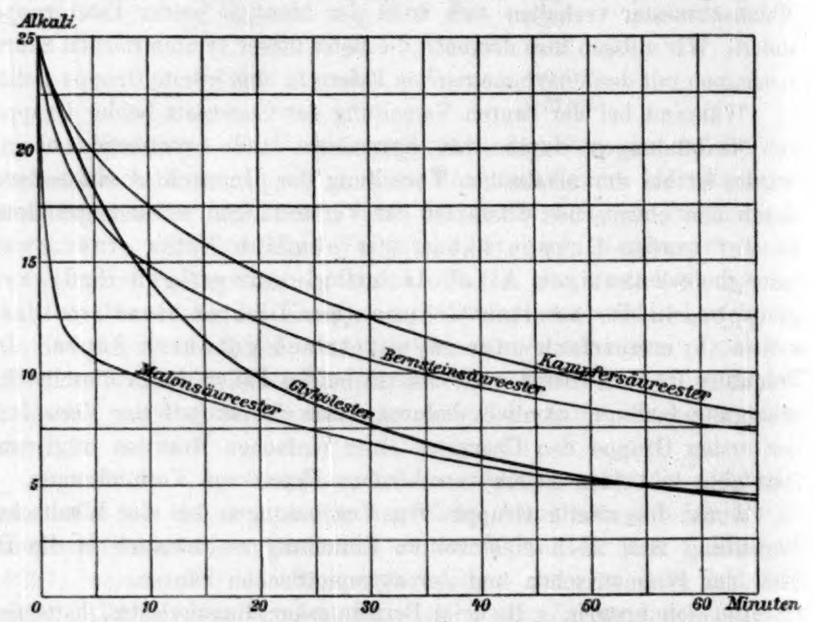
Während bei der sauren Verseifung der Gegensatz beider Gruppen von Verbindungen durch ihre Symmetrie und Asymmetrie bedingt wurde, ist bei der alkalischen Verseifung der Unterschied ein anderer, durch den chemischen Charakter der Verbindungen selbst begründeter. In der ersten Gruppe haben wir nämlich Ester eines zwei- (oder mehr-) säurigen Alkohols mit gleichwertigen Hydroxylgruppen, in der zweiten Gruppe aber Diester einer zweibasischen, symmetrisch oder asymmetrisch gebauten Säure. Die Trennung in zwei Gruppen ist also in beiden Fällen durch dieselbe Erscheinung bedingt, nämlich dadurch, dass die stufenweise Verseifung der ersten Gruppe den Charakter einer einfachen Reaktion trägt, umfasst aber in beiden Fällen verschiedene Typen von Verbindungen.

Auch die zweite Gruppe von Verbindungen bei der alkalischen Verseifung lässt noch eine weitere Einteilung zu, nämlich in die Diester der symmetrischen und der asymmetrischen Säuren.

Bei den erstern, z. B. beim Bernsteinsäuredimethylester, hatte sich gezeigt, dass ein und derselben Estergruppe eine verschiedene Verseifungsgeschwindigkeit zukommt, je nachdem ob noch beide Estergruppen oder nur noch eine im Molekül vorhanden sind. Demnach kommen bei den Estern symmetrischer Säuren zwei Verseifungskonstanten k_1 und k_2 in Betracht. Bei den Estern unsymmetrischer Säuren treten uns nun zwei verschiedene Estergruppen entgegen, von denen jede zwei Verseifungskonstanten aufzuweisen vermag, je nachdem, ob die andere Estergruppe noch vorhanden ist oder nicht. Der Estergruppe E entsprechen also die Konstanten k_1 und k_2, wobei sich k_1 auf den Diester und k_2 auf den Halbester mit der Estergruppe E bezieht. Anderseits kommen der Estergruppe E' die Konstanten k_1' und k_2' zu, je nachdem, ob die E'-Gruppe aus dem Diester oder aus dem Halbester abgespalten wird. Die Diester asymmetrischer Säuren besitzen also vier Verseifungskonstanten.

Der Unterschied zeigt sich auch, wenn wir die alkalischen Verseifungen der verschiedenen Diester graphisch darstellen. In Fig. 1 stellen die Linien den Gehalt der Lösung an Alkali $(B - w)$ zur Zeit t

dar. Die Glykolesterkurve ist eine logarithmische, die der einfachen bimolekularen Reaktion entspricht. Hiervon unterscheiden sich sehr charakteristisch die Alkalikurven des Bernstein- und des Malonsäureesters, die beide zuerst sehr schnell abfallen, dann eine fast plötzliche



Richtungsveränderung erleiden und sehr gemässigt weiter sinken. Es ist dies darauf zurückzuführen, dass in der ersten Periode der Verseifung die Konstante k_1 vorherrscht, die in beiden Fällen bedeutend grösser ist als k_2, welche erst im zweiten Teile der Reaktion in grössere Wirksamkeit tritt. Beide Kurven schneiden die logarithmische Glykoldiacetatkurve in einem Punkte, um sich dann asymptotisch der Zeitachse zu nähern. Die Alkalikurve des Kampfersäureesters nähert sich der logarithmischen Form und schneidet die Glykolesterkurve nicht, zum Unterschied von den Bernstein- und Malonsäureesterkurven.

Für die Grösse der einzelnen Verseifungskonstanten sind sowohl Alkohol wie auch Säure von massgebender Bedeutung. Der Einfluss des Alkohols auf die Verseifungsgeschwindigkeit geht aus folgender Zusammenstellung hervor, in der k die Verseifungskonstante der letzten Estergruppe ist.

Acetat des	Temp.	k	Temp.	k
Methanols	18°	6·74	25°	11·55
Glykols	18	8·09	25	16·31
Glycerins	18	8·13	25	17·22

Zum Vergleich stelle ich noch die alkalischen Verseifungskonstanten des Acetats der entsprechenden einsäurigen Alkohole bei 9·4° daneben:

Methylacetat	3·49
Äthylacetat	2·31
Propylacetat	1·92.

Je grösser also in den einfachen Alkoholen die Kohlenstoffkette ist, desto stabiler wird der Ester, wie aus dem Sinken der Verseifungskonstanten hervorgeht. Führen wir dann aber noch Hydroxylgruppen ein, so vermindert sich der Zusammenhalt zwischen Säure und Polyalkohol, wie das Ansteigen von k in der obern Tabelle beweist.

Ganz entsprechende Verhältnisse hatten sich auch schon bei der sauren Verseifung ergeben[1]. Es wird dadurch also die bekannte Regel bestätigt, dass die Stabilität eines Moleküles durch Eintritt von Sauerstoff herabgesetzt wird.

Von grösserer Bedeutung ist nun aber noch der Einfluss der Säure. Bei 25° besitzt die erste Estergruppe des Bernsteinsäuredimethylesters die Verseifungskonstante 20·5, während der entsprechende Wert beim Malonsäuredimethylester schon 170 beträgt. Bei der Oxalsäure schliesslich ist k_1 so gross, dass ich mich vergeblich bemüht habe, eine messbare Verseifung durchzuführen. Mit Alkali ist die Zersetzung eine augenblickliche. Je näher demnach die beiden Estergruppen aneinander stehen, mit desto grösserer Geschwindigkeit wird die erste Estergruppe abgespalten, eine Regelmässigkeit, welche auch für die saure Verseifung zutrifft.

Ein ähnliches Verhalten hat sich für die elektrolytische Dissociation der Dicarbonsäuren ergeben. Smith[2] fand z. B., dass die Dissociationskonstante der ersten Carboxylgruppe der Malonsäure $1580 \cdot 10^{-6}$, die der zweiten Carboxylgruppe aber nur $1 \cdot 10^{-6}$ ist. Bei der Bernsteinsäure sind die entsprechenden Zahlen $66{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$ und $2{\cdot}3 \cdot 10^{-6}$. Berechnen wir aus diesen Zahlen den Dissociationsgrad der einzelnen Carboxylgruppen für das Volumen $V = 100$, in welcher Verdünnung ich die meisten alkalischen Verseifungen vorgenommen habe, so ergibt sich für die Malonsäure $\alpha_1 = 0{\cdot}32$ und $\alpha_2 = 0{\cdot}01$, für die Bernsteinsäure $\alpha_1 = 0{\cdot}113$ und $\alpha_2 = 0{\cdot}023$. Die Stärken der beiden Säuregruppen stehen demnach bei der Malonsäure im Verhältnis 32:1, bei der Bernsteinsäure aber 5:1. Die Verseifungsgeschwindigkeiten der entsprechenden Estergruppen standen im Verhältnis 100:1 und 10:1.

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 115 (1909).

[2] Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 144, 193 (1898).

Es ist also sehr wahrscheinlich, dass zwischen dem Verhältnis der Dissociationsgrade der Carboxylgruppen einer Dicarbonsäure und den Verseifungsgeschwindigkeiten der zugehörigen Estergruppe eine Beziehung besteht. Aus Mangel an Daten lässt sich jedoch bisher nichts Näheres darüber angeben. Ich will aber doch hervorheben, dass die Vermutungen von Smith[1]), Neelmeier[2]) u. a. wenig Wert besitzen, da sie einen Zusammenhang zwischen den einzelnen Dissociationskonstanten der Dicarbonsäure und der Totalkonstante der zweistufigen bimolekularen Reaktion aufzufinden suchten, anstatt zwischen diesen Dissociationskonstanten, bzw. Dissociationsgraden und den einzelnen Stufenkonstanten.

Theorie der alkalischen Verseifung.

Bei der Untersuchung der sauren Verseifung von Diestern hatte ich im Anschluss an E. Abel[3]) eine Theorie entwickelt, der zufolge eine Abspaltung einer Estergruppe erst dann erfolgt, wenn diese Estergruppe selbst, nicht aber ein anderer Teil des Estermoleküls, mit einem Wasserstoffion zusammenstösst. Diese Theorie und ihre Folgerungen erklären mit Leichtigkeit, warum die symmetrischen Diester sich bei der sauren Verseifung anders verhalten als die unsymmetrischen Verbindungen, und warum ihre Verseifung eine scheinbar einfache monomolekulare Reaktion ist.

Es soll nun gezeigt werden, dass die Theorie auch die Erscheinungen der alkalischen Verseifung zu erklären erlaubt. Wie schon seit längerer Zeit bekannt ist, rührt die Abspaltung der Estergruppen bei der alkalischen Verseifung von der Wirkung der Hydroxylionen her. Wir müssen also annehmen, dass die Reaktion eine Folge der Zusammenstösse zwischen Estermolekül und Hydroxylionen ist. Der Ort der Kollision muss die Estergruppe selbst sein, wenn eine Abspaltung erfolgen soll. Es ist wahrscheinlich, dass nicht jeder Zusammenstoss zwischen Hydroxylion und Estergruppe eine Abspaltung verursacht, sondern nur solche Stösse, deren Intensität den Mittelwert um eine gewisse Grösse überschreitet.

Nehmen wir als Beispiel die alkalische Verseifung des Glykoldiacetats. Beide Estergruppen sind identisch und erleiden daher die gleiche Anzahl Stösse. Die Verhältnisse liegen also hier ganz ebenso wie bei der Reaktion zwischen Glykoldiacetat und Wasserstoffionen. Wird nun ein Acetatrest abgespalten, so wird dadurch der noch im Halbester verbleibende zweite Acetatrest nicht oder nur ganz unerheb-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 230 ff. (1898).

[2]) Diss. Halle 1902.

[3]) Z. f. Elektroch. **12**, 681 (1906).

lich beeinflusst, so dass seine Verseifungsbedingungen dieselben wie im Neutralester und wie diejenigen der abgespaltenen Estergruppe geblieben sind. Ebenso wie bei der sauren Verseifung muss auch hier bei dem alkalischen Vorgange die erste Estergruppe doppelt so rasch abgespalten werden als die zweite, es muss $k_1 = 2k_2$ sein.

Nach den im ersten Abschnitte diskutierten Formeln macht aber eine zweistufige bimolekulare Reaktion unter dieser Bedingung den Eindruck einer einfach-bimolekularen. Anderseits können wir aber auch sagen, dass beide Estergruppen voneinander völlig unabhängig sind, dass man es also nicht mehr mit einer Reaktion zwischen Alkali und Estermolekül zu tun hat, sondern zwischen Alkali und Estergruppen, deren Konzentration zur Zeit $t = 0$ gleich $2A$ war.

Man kann daher sogleich die Differentialgleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k_2(2A - w)(B - w)$$

ansetzen, deren Integral in Gleichung (30) gegeben ist.

Was weiterhin die unsymmetrischen Diester anbetrifft, so ist es wegen der Nichtidentität beider Estergruppen selbstverständlich, dass sie ganz verschiedene Verseifungskonstanten besitzen müssen. Ist der Unterschied sehr gross, wie bei den Kampfersäureestern, wo k_2' gegen k_2 sehr klein ist, so kann die Reaktion allerdings eine Ähnlichkeit mit einer bimolekularen Verseifung haben. Jedoch gibt dann die Untersuchung der Halbester ja leicht Aufschluss.

Es bleiben nun noch die Diester der symmetrischen zweibasischen Säuren, die sich von den symmetrischen Glykolestern scharf unterscheiden, indem ihre Konstanten k_1 und k_2 nicht im Verhältnis 1:2 stehen, so dass der Totaleindruck des Vorganges auch kein einfach-bimolekularer ist. Betrachtet man den Bernsteinsäurediester in alkalischer Lösung, so sieht man, dass zuerst ein Analogon zum Glykoldiacetat vorliegt. Es sind auch hier zwei identische Estergruppen vorhanden, die von den Hydroxylionen unter gleichen Bedingungen gleich oft getroffen werden. Es lassen sich also die Verseifungskonstanten k_1 der ersten Estergruppe in sämtlichen symmetrisch gebauten organischen Diestern ohne weiteres miteinander vergleichen, sowohl bei der sauren wie auch bei der alkalischen Verseifung. Ist jedoch die erste Estergruppe abgespalten, so ändern sich die Bedingungen und unterscheiden sich ganz wesentlich von denen der sauren Verseifung. Im letztern Falle bildet sich eine freie Estersäure. Nun sind die organischen Dicarbonsäuren durchweg sehr schwache Säuren, wie die Affinitätskonstanten bei 25° zeigen:

Essigsäure	K = 0·000018
Bernsteinsäure	0·000066
Weinsäure	0·00097
Malonsäure	0·00158
Kampfersäure	0·000022

Die intermediär entstehenden freien Estersäuren sind daher nur in ganz verschwindender Menge in Ionen dissociiert. Der grösste Teil des Halbesters ist also bei der sauren Verseifung als elektrisch neutraler Körper vorhanden und unterscheidet sich dadurch nicht von den Halbestern der Glykole. Anders liegt die Sache bei der alkalischen Verseifung, wo sich intermediär nicht die freien Estersäuren bilden, sondern deren stark dissociierte Alkalisalze. In der ersten Gruppe treten uns demnach die elektrisch neutralen Halbester des Glykols entgegen, in der zweiten Gruppe aber die negativ geladenen Estersäureanionen. Diese geladenen Moleküle müssen sich aber kinetisch etwas anders verhalten als die neutralen. Ob und wo auch immer im Halbestermolekül die elektrische Ladung lokalisiert ist, auf jeden Fall wird sich um das Molekül selbst ein elektrisches Feld herstellen, welches auf die katalysierenden Ionen einwirkt. Das elektrische Feld des Estersäureanions sucht andere Anionen abzustossen und abzulenken, Kationen aber anzuziehen. Die Reaktion zwischen Hydroxylion und der Estergruppe des Estersäureanions findet demnach unter etwas andern Verhältnissen statt, als vorhin bei der ersten Estergruppe. Die Häufigkeit der Zusammenstösse wird vermindert, und die Intensität herabgesetzt. Die Verseifungsbedingungen sind also ungünstiger geworden. Demnach muss bei der alkalischen Verseifung der Diester von Dicarbonsäuren das Verhältnis der Verseifungskonstanten k_1 und k_2 von 1 : 2 abweichen, und zwar zuungunsten von k_2. Die Werte von k_2 lassen sich also nicht mit den k_2-Werten der sauren Verseifung vergleichen, wenn sie sich auf Ester von Dicarbonsäuren beziehen. Damit haben wir nun eine Erklärung dafür, warum k_1 und k_2 bei den Bernstein- und Malonsäureestern nicht mehr wie bei den Glykolestern im Verhältnis 1 : 2 stehen. Bei der Bernsteinsäure war dieses Verhältnis rund 1 : 10, bei der Malonsäure 1 : 100. Auch diese Verschiedenheit erlaubt unsere Theorie nun zu erklären. Bei der Malonsäure sind die beiden Carboxyl-, bzw. Estergruppen nur durch eine CH_2-Gruppe getrennt, während bei der Bernsteinsäure zwei CH_2-Gruppen dazwischen liegen. Der hindernde Einfluss der elektrischen Ladung muss daher bei dem Malonsäureanion ein grösserer sein wie bei dem Bernsteinsäureanion, so dass bei der erstern Verbindung die zweite Estergruppe viel schwerer abgespalten wird im Verhältnis zur ersten, als bei der zweiten Verbindung. Wir treffen hier

also auf ähnliche Verhältnisse, wie sie W. Ostwald[1]) früher bei der stufenweisen Dissociation der Fumar- und Maleïnsäure aufgefunden hat. Hiermit ist also ein neuer Weg gegeben, um einen Einblick in den Bau der Moleküle zu gewinnen. Bei reichlicherem Material von untersuchten Dicarbonsäureestern, als ich bisher vorlegen kann, werden sich unzweifelhaft Gesetz- oder wenigstens Regelmässigkeiten zwischen der Konstitution des Diesters und den beiden Verseifungskonstanten ergeben, so dass man in die Möglichkeit versetzt werden kann, aus der Konstitution des Esters und k_2 einen Schluss auf k_1 zu machen. Auf diese Weise würde es also z. B. möglich sein, die Verseifungskonstanten k_1 und k_1' der beiden Estergruppen der Kampfersäure zu bestimmen, was auf experimentellem Wege bisher nicht möglich ist.

Folgerungen.

In den vorhergehenden Abschnitten waren wir zu der Annahme gekommen, dass die Ursache der Verseifung der Ester, nämlich die Zusammenstösse der Estergruppen mit den katalysierenden Ionen, durch eine im Estermolekül schon vorhandene elektrische Ladung beeinflusst wird. Bei der alkalischen Verseifung der Estersäuren musste die Verseifungsgeschwindigkeit der zweiten Estergruppe demnach geringer sein als die der ersten, weil das Hydroxylanion und das gleichartig geladene Estersäureanion sich abstossen, und dadurch die Anzahl der Kollisionen verringert wird.

Etwas Analoges muss eintreten, wenn der Diester einer starken zweibasischen Säure durch Wasserstoffionen verseift wird. In diesem Falle muss die zweite Estergruppe rascher abgespalten werden als die erste. Denn in der zweiten Phase der Reaktion liegt die stark dissociierte Estersäure vor, und das negativ geladene Estersäureanion zieht das katalysierende Wasserstoffion bis zu einem gewissen Grade an, soweit es die dissociierende Kraft des Lösungsmittels usw. gestattet. Experimentelle Belege liegen für diesen Fall leider noch nicht vor. Denn die Kremannsche Verseifung von Alkylsulfaten[2]) kann ich nicht hierzu zählen, weil in diesem Falle eine heterogene Reaktion vorliegt, und weil ferner die Sulfoester[3]) bisher bei der Verseifung recht merkwürdige und noch nicht recht verständliche Ergebnisse gezeitigt haben,

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **9**, 553, 892 (1892).

[2]) Wien. Monatshefte **28**, 13 (1907).

[3]) R. Wegscheider, Zeitschr. f. physik. Chemie **41**, 52 (1902); R. Wegscheider und M. Forcht, Wien. Monatsh. **23**, 1093 (1903); Prätorius, das. **26**, 1 (1905); **27**, 465 (1906).

die sie von den Carbonsäureestern deutlich unterscheiden. Einen tiefern Einblick würde wohl die Untersuchung der Ester von Disulfosäureestern gestatten. Die Möglichkeit, in das Wesen der Konstitution der organischen Körper weiter einzudringen, würde ferner durch die Untersuchung der Ester von amphoteren Mono- und Dicarbonsäuren gegeben sein oder durch die Verseifung der neutralen und sauren Ester von Tricarbonsäuren, wie es Mieli[1]) bei der Citronensäure versucht hat. Wie man sieht, birgt die neue Verseifungstheorie eine Reihe von Anregungen in sich.

Vergleich mit andern Verseifungstheorien.

Die bisher am weitesten verbreitete Annahme, dass die Verseifung eine reine Ionenreaktion sei, bei welcher der Vorgang zwischen den katalysierenden $H^{\cdot}$-, bzw. OH'-Ionen und den Esterionen stattfindet, hatte sich schon bei der sauren Verseifung als unzulänglich und als mit den Tatsachen im Widerspruch stehend erwiesen. Noch prägnanter tritt dies bei der alkalischen Verseifung zutage. Denn bei der sauren Verseifung konnte die Eulersche Verseifungstheorie nur den Unterschied im Verhalten der symmetrischen und der asymmetrischen Diester nicht aufklären. Hier, bei der alkalischen Verseifung treten uns aber allein bei den symmetrischen Estern zwei Gruppen mit grundverschiedenem Verhalten entgegen.

Nehmen wir aber einmal an, dass die Vertreter dieser beiden Gruppen, Glykoldiacetat und Bernsteinsäuremethylester, in geringem Grade ionisiert wären. Dann würden sich die beiden Verbindungen durch die Art der Dissociation so gut wie garnicht unterscheiden. Das Glykoldiacetat würde die Dissociationsprodukte $CH_3COO.CH_2.CH_2.O'$, $CH_3CO^{\cdot}$ und $'O.CH_2.CH_2.O'$, oder $CH_3COO.CH_2.CH_2^{\cdot}$, CH_3COO' und $^{\cdot}CH_2.CH_2^{\cdot}$ liefern, der Bernsteinsäureester aber die Ionen $CH_3OOC.CH_2.CH_2.CO^{\cdot}$, CH_3O' und $^{\cdot}OC.CH_2.CH_2.CO^{\cdot}$, oder die Ionen $CH_3OOC.CH_2.CH_2.COO'$, $CH_3^{\cdot}$ und $'OOC.CH_2.CH_2.COO'$. Nehmen wir die zweite Art der Dissociation an, so ist es das Einfachste und Natürlichste, die Verseifung als eine Reaktion zwischen Hydroxylion und dem Kation der Esterdissociation zu betrachten: $CH_3COO.CH_2.CH_2^{\cdot} + OH' = CH_3COO.CH_2.CH_2OH$, bzw. $CH_3 + OH' = CH_3OH$. Irgend ein charakteristischer Unterschied ist zwischen diesen beiden Reaktionen nicht aufzufinden, wodurch etwa das so grundverschiedene Verhalten dieser beiden Gruppen bei der alkalischen Verseifung bedingt

[1]) Gazz. chim. ital. **36**, I, 490 (1906).

wäre. Dasselbe Resultat ergibt sich auch, wenn wir die erste Art der Esterdissociation ins Auge fassen.

Aber auch die andern Beobachtungen, dass der Unterschied der beiden alkalischen Verseifungskonstanten bei dem Dicarbonsäurester in so durchsichtiger und leicht verständlicher Weise von der Konstitution abhängt, lässt sich meiner Ansicht nach nicht durch die bisherigen Verseifungstheorien (oder besser Verseifungshypothesen) erklären oder begründen.

Wir kommen also auch hier zu dem Schlusse, dass die bei der alkalischen Verseifung der Diester gefundenen Gesetzmässigkeiten mit den Annahmen von Löb, Fr. Goldschmidt, R. Wegscheider[1]), Euler, Kullgren, Stieglitz, Acree u. a. im Widerspruch stehen.

Zusammenfassung.

Die experimentellen und theoretischen Ergebnisse dieser beiden Untersuchungen über die saure und über die alkalische Verseifung von Diestern lassen sich folgendermassen zusammenfassen, wobei zu berücksichtigen ist, dass sie sich bisher nur auf organische Carbonsäuren beziehen.

Liegt eine saure oder alkalische Lösung eines Polyesters vor, so lassen sich die bei der Verseifung sich abspielenden Folgereaktionen leicht überblicken, wenn man die Symmetrie (Identität) der verschiedenen Estergruppen untersucht. Liegen nur symmetrische (identische) Estergruppen vor, und bleibt diese Symmetrie (Identität) auch während der partiellen Verseifung erhalten, so darf man die Lösung als ein System von Estergruppen auffassen, die voneinander völlig unabhängig sind und völlig unabhängig voneinander reagieren. Bei Gegenwart von Säure wird sich dann also eine einfache monomolekulare Reaktion abspielen, in Anwesenheit von Alkali aber eine einfache bimolekulare.

Liegt eine Lösung vor, die einen unsymmetrischen Polyester enthält, so dass mehrere Gruppen von Esterradikalen verschiedener Grösse, verschiedener Stellung usw., darin enthalten sind, und wird der Charakter und das Verhalten dieser verschiedenen Esterradikale während und durch die partielle Verseifung nicht geändert, so darf man die Lösung als ein Gemisch von zwei oder mehr Gruppen von Esterradikalen betrachten, die völlig unabhängig voneinander sind und völlig unabhängig voneinander verseift werden, deren Verseifungsprodukte sich aber addieren. Bei der sauren Verseifung des unsymmetrischen

[1]) Wien. Monatshefte **16**, 148 (1895).

Kampfersäureesters spielen sich demnach nebeneinander zwei voneinander völlig unabhängige monomolekulare Reaktionen ab, so dass sich der Gang der Totalverseifung aus diesen beiden Vorgängen einfach additiv berechnen lässt.

Es kann nun vorkommen, dass in einem symmetrischen Polyester die Symmetrie während der partiellen Verseifung dadurch gestört wird, dass in das Estermolekül eine elektrische Ladung eintritt. Dann ändert sich auch unter dem Einflusse dieser elektrischen Ladung die Geschwindigkeit der Verseifung dieser Estergruppe. Diese Erscheinung tritt vor allem bei der alkalischen Verseifung der Ester der Dicarbonsäuren auf.

Zur einheitlichen Erklärung dieser Tatsachen wurde eine Theorie der Verseifung entwickelt, nach welcher die Verseifung erst durch den Zusammenstoss zwischen Estergruppe und $H^{\cdot}$-, bzw. OH'-Ionen bewirkt wird. Die Anzahl der Zusammenstösse und damit auch die Verseifungsgeschwindigkeit ist bei nicht symmetrischen Estergruppen verschieden, bei symmetrischen kann sie durch eine im Estermolekül auftretende elektrische Ladung beeinflusst werden. Fungiert der partiell verseifte Polyester als Anion, so muss die Anzahl der Kollisionen bei der alkalischen Verseifung infolge der abstossenden Kräfte zwischen Esteranion und OH'-Anion verlangsamt werden, was mit den Tatsachen übereinstimmt.

Im besondern wurde in dieser Abhandlung die alkalische Verseifung der Glykol- und Glycerinacetate, der Malonsäuremethyl- und -äthylester, der Weinsäuremethyl- und -äthylester und der Kampfersäuremethylester untersucht. Die alkalische Verseifung der Ester der Polyalkohole trägt bimolekularen Charakter, während dies bei den Estern der Dicarbonsäuren nicht der Fall ist.

Die vorliegende Abhandlung ist im Laboratorium für angewandte Chemie an der Kgl. Universität München entstanden. Ich hatte mich des Beistandes des Herrn Prof. G. Landsberg-Kiel zu erfreuen, wofür ihm auch hier bestens gedankt sei.

Berlin, März 1909.

Über den osmotischen Druck zusammengesetzter Lösungen.

Von

A. A. Jakowkin.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 7. 3. 09.)

Gegenwärtig gehört die Frage über den osmotischen Druck von in irgend einem chemisch reinen Lösungsmittel gelösten Substanzen zu den sowohl theoretisch, als auch experimentell sehr gut erforschten. Inzwischen ist aber jetzt eine andere Frage — über den osmotischen Druck zusammengesetzter Lösungen — zur Reife gelangt.

Als zusammengesetzte Lösungen werden solche bezeichnet, die eine oder mehrere Substanzen in einem gemischten Lösungsmittel enthalten, das seinerseits einen zusammengesetzten Komplex darstellt, der aus der Kombination zweier oder mehrerer besonderer Lösungsmittel besteht. Zur Betrachtung soll bloss der einfachste Fall einer zusammengesetzten Lösung kommen, bei dem irgend eine unter den Versuchsbedingungen nicht flüchtige chemisch-reine Substanz in einem Gemisch zweier flüchtiger Lösungsmittel gelöst ist. Eine solche Lösung ist z. B. die von Zucker in wässerigem Alkohol. Zweifellos lassen sich aber die weiter unten entwickelten theoretischen Betrachtungen auch bei kompliziertern Fällen anwenden. Bezeichnet man als Konzentration der Lösung den Gehalt an gelöster Substanz in der Gewichts- oder Volumeinheit der Lösung und als Stärke der Lösung (sowie als Zusammensetzung des Lösungsmittels) den relativen Gehalt der einzelnen Lösungsmittel, so lässt sich eine konzentrierte Lösung von Zucker in schwachem Alkohol von einer verdünnten Lösung derselben Substanz in starkem Alkohol unterscheiden. Konzentration und Stärke sollen in Molen ausgedrückt werden.

Nach Analogie mit dem osmotischen Drucke einfacher Lösungen bezeichnet man als osmotischen Druck zusammengesetzter Lösungen den Druck der Lösung auf eine halbdurchlässige Wand, die die Lösung von dem zusammengesetzten Lösungsmittel trennt. Diese Wand kann

beide Lösungsmittel durchlassen (sowie auch die chemische Verbindung der beiden, wenn sich ein solche bildet), undurchlässig bleibt sie aber für die gelöste Substanz.

Betrachten wir die Faktoren, von denen der osmotische Druck zusammengesetzter Lösungen abhängt. Trevor[1]) zeigte, dass bei Gleichgewicht der Phasen durch eine halbdurchlässige Wand die Anzahl der unabhängigen, das Gleichgewicht bestimmenden Faktoren um eine Einheit zu vergrössern ist, wenn man den Vergleich mit den gewöhnlichen Gleichgewichtsfällen ziehen will. Bei einer ungesättigten Zuckerlösung in Wasser z. B. ist die Anzahl der unabhängigen Faktoren des Gleichgewichts (F), auf Grund der Phasenregel, gleich 2:

$$F = n + 2 - P,$$

wo n die Anzahl der Substanzen, und P die der Phasen ist. Wird aber eine solche Lösung vom reinen Wasser durch eine halbdurchlässige Wand abgetrennt, so ist die Anzahl der Phasen gleich 3 (die Zuckerlösung, das Wasser und die gasförmige Phase), während die der unabhängigen Faktoren 2 beträgt (z. B. Konzentration und Temperatur). In Anbetracht dieser stellt Trevor die folgende Phasengleichung für den osmotischen Druck auf:

$$F = n + 3 - P.$$

Das osmotische Gleichgewicht einer einfachen Lösung ist also ein bivariantes System, und der osmotische Druck hängt von zwei unabhängigen Faktoren ab, z. B. von der Temperatur und der Konzentration. Gehen wir zu dem einfachsten Falle einer zusammengesetzten Lösung (z. B. von Zucker in wässerigem Alkohol) über, so ergibt sich, dass die Anzahl der Substanzen 3 ist, und auch die der Phase 3 beträgt. Hieraus muss geschlossen werden, dass das osmotische Gleichgewicht der einfachsten zusammengesetzten Lösung ein trivariantes Gleichgewichtssystem ist. Die Grösse des osmotischen Druckes hängt nicht nur von der Temperatur und der Konzentration, sondern auch von der Zusammensetzung des zusammengesetzten Lösungsmittels ab. Wenn daher Temperatur, Konzentration und Stärke der Lösung im voraus gegeben sind, so erscheinen auch der osmotische Druck, sowie die Stärke des sich auf der andern Seite der halbdurchlässigen Wand befindlichen Lösungsmittels beim Eintreten des osmotischen Gleichgewichts als vollkommen bestimmt. Die Frage besteht nur darin, ob die Zusammensetzung des zusammengesetzten Lösungsmittels diesseits und jenseits der Wand gleich oder verschieden ist.

---

[1]) Journ. Phys. Chem. 1, 537 (1897).

Nernst[1]) nahm an, dass die Zusammensetzung des gemischten Lösungsmittels beim osmotischen Gleichgewichte die gleiche ist, und leitete, hierauf fussend, thermodynamisch die Abhängigkeit zwischen der Höhe des osmotischen Druckes und der Erniedrigung der partiellen Dampftensionen der einzelnen Lösungsmittel ab. Diese Annahme von Nernst erweist sich aber als nicht richtig, wie die Versuche von Wrewsky[2]), sowie von Mary[3]) gezeigt haben. Nach den Beobachtungen des erstern nimmt im Falle der Lösung verschiedener Salze in wässerig alkoholischen Lösungen der gesamte Dampfdruck in vielen Fällen zu[4]). Eine solche Zunahme hängt zweifelsohne von der Erhöhung des Dampfdruckes des Alkohols, als des flüchtigern Lösungsmittels ab. Es muss also die Zusammensetzung des gemischten Lösungsmittels auf der andern Seite der halbdurchlässigen Wand eine andere sein, und zwar muss die Stärke des Alkohols grösser sein, da im entgegengesetzten Falle das osmotische Gleichgewicht sich nicht herstellen könnte: der Alkohol müsste durch Destillation oder durch die halbdurchlässige Wand so lange in die Phase des Lösungsmittels übergehen, bis seine Stärke dem gegebenen Gleichgewichte entsprechen würde. Die Formel von Nernst kontrollierend, fand Mary, dass die Konstante der Erhöhung des Siedepunktes wässerig-alkoholischer Lösungen, im Falle der Lösung von nichtflüchtigen Substanzen in denselben keine additive Eigenschaft ist, die nach der Stärke des Alkohols berechnet werden könnte; in einigen Fällen wird sogar eine Erniedrigung der Siedetemperatur anstatt der erwarteten Erhöhung beobachtet.

Es muss also die Zusammensetzung des Lösungsmittels auf beiden Seiten der halbdurchlässigen Wand beim Eintreten des osmotischen Gleichgewichts ungleich sein. Es fragt sich nun: Durch welches Gesetz werden die partiellen Dampfdrucke (und folglich die Zusammensetzung) des gemischten Lösungsmittels bestimmt, wenn die Konzentration, die Zusammensetzung und die partiellen Dampfdrucke der Komponenten in der Lösung bekannt sind? Dieses Gesetz lässt sich theoretisch ableiten.

Benutzen wir dazu die von Arrhenius[5]) schon vor 20 Jahren gegebene Methode, die er beim Ableiten der Abhängigkeit zwischen der Höhe des osmotischen Druckes und der Dampftension einer einfachen

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **11**, 1 (1893).

[2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**, 593 (1900).

[3]) Compt. rend. **139**, 595.

[4]) Diese Erscheinung ist zuerst von J. A. Kablukoff schon 1891 beobachtet worden. (Journ. russ. chem. Ges. **23**, 391).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **3**, 115 (1889).

Lösung anwandte. Es sei G in Fig. 1 ein mit einer durchlässigen Wand versehenes Gefäss, das, nach oben zu in eine lange Röhre auslaufend, in ein komplexes Lösungsmittel F taucht und mit einer zusammengesetzten Lösung angefüllt ist. Der ganze Apparat befindet sich in einem leeren Raume. Der Einfachheit wegen wird angenommen, dass das Lösungsmittel eine Zusammensetzung besitzt, die dem osmotischen Gleichgewicht entspricht. Wäre dies nicht der Fall, so würde durch die halbdurchlässige Wand oder die gasförmige Phase der Austausch der Bestandteile des zusammengesetzten Lösungsmittels so lange vor sich gehen, bis sich das Gleichgewicht herstellt. Hierbei kann sich aber nicht nur die Stärke, sondern auch die Konzentration der Lösung, sowie auch die Höhe des osmotischen Druckes h ändern. Das Gleichgewicht wird sich aber bei konstanter Temperatur zweifellos herstellen, da, nach dem Vorhergehenden, einer bestimmten Temperatur, Konzentration und Stärke der Lösung ein ganz bestimmter osmotischer Druck und eine bestimmte Zusammensetzung des Lösungsmittels F entsprechen.

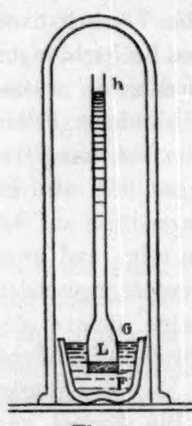


Fig. 1.

Angenommen die Dampftension (das Gewicht auf die Einheit der Oberfläche) eines Lösungsmittels (z. B. Wasser) am Niveau G sei gleich p_0 und an dem von $h - p$. Das Molekulargewicht sei m. Beim andern Lösungsmittel (Alkohol) seien die entsprechenden Grössen P_0, P und M. Auf diese Weise nimmt also die Dampftension eines jeden Lösungsmittels und dessen Dichte kontinuierlich mit der Entfernung vom Niveau G zu dem von h zu. Dementsprechend ändert sich auch die Zusammensetzung des Dampfes, wie sich die Zusammensetzung der Luft mit der Höhe der Steigung ändert[1]). Für die Dämpfe jedes der Lösungsmittel kommt das Gesetz der Änderung der Tension und Dichte (der Menge der Moleküle in der Volumeneinheit) durch die gleiche Gleichung zum Ausdruck. Bei willkürlichem Niveau h ist die Dampftension des ersten Lösungsmittels gleich $-\frac{dp}{dh}$ (das Zeichen — weist darauf hin, dass mit der Zunahme von h die Dampftension abnimmt und umgekehrt). Anderseits ist diese Dichte gleich $\frac{m}{v} = \frac{pm}{RT}$ (wenn der Dampf den Gasgesetzen folgt), wo v das Volumen des g-Moleküls der Dämpfe des Lösungsmittels ist.

[1]) Vgl. z. B. **Mendelejeff**: Barometrische Nivellierung. St. Petersburg 1876.

Hieraus folgt, dass

$$-\frac{dp}{p} = \frac{m}{RT} dh.$$

Durch Integrieren der erhaltenen Gleichung in den Grenzen zwischen p_0 und p erhält man:

$$h = \frac{1}{m} RT \lg \frac{p_0}{p}.$$

Bezeichnet man durch S das spezifische Gewicht der Lösung, so erhält man für den osmotischen Druck H die Gleichung:

$$H = hS = \frac{S}{m} RT \lg \frac{p_0}{p}. \qquad (1)$$

Diese Gleichung ist mit der für einfache Lösungen abgeleiteten identisch[1]).

Für die Dämpfe des andern Lösungsmittels erhält man ganz auf dieselbe Weise:

$$H = \frac{M}{S} RT \lg \frac{p_0}{p}. \qquad (2)$$

Hieraus ergibt sich:

$$\frac{\sqrt[M]{P_0}}{\sqrt[m]{p_0}} = \frac{\sqrt[M]{P}}{\sqrt[m]{p}}\text{[2])}.$$

Nennen wir das Symbol $\sqrt[M]{}$ oder $\sqrt[m]{}$ die Molekularwurzel, so können wir das Gesetz, welches das Gleichgewicht zweier Lösungen — des zusammengesetzten Lösungsmittels und der zusammengesetzten Lösung, die mittels einer durchlässigen Wand getrennt sind, zum Ausdruck bringt, folgendermassen formulieren:

Das zusammengesetzte Lösungsmittel wird sich mit der zusammengesetzten Lösung in dem Falle im osmotischen Gleichgewicht befinden, wenn das Verhältnis der Molekularwurzeln der Dampfdrucke der einzelnen Bestandteile des Lösungsmittels für beide Phasen das gleiche sein wird.

Dieses Gesetz lässt die Grösse des osmotischen Druckes der zusammengesetzten Lösung bestimmen, wenn die Dampfdrucke der Komponenten des zusammengesetzten Lösungsmittels auf der ganzen seine Zusammensetzung zeigenden Strecke bekannt sind, und wenn diese Drucke den zu erforschenden Lösungen gleichfalls bekannt sind.

---

[1]) **Nernst**, Theoretische Chemie. 5. Aufl., p. 159.

[2]) Dieselbe habe ich schon vor 8 Jahren abgeleitet (Journ. russ. chem. Ges. 32, 724).

Zu den Versuchen war ein Lösungsmittel benutzt worden, das aus Wasser und Äthylenglykoläther $\begin{array}{l} CH_2 - O - CH_2 \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH_2 - O - CH_2 \end{array}$ bestand. Diesem Äther wurde vor andern sich mit Wasser mischbaren flüchtigen Flüssigkeiten deswegen der Vorzug gegeben, weil er erstens in genügend bedeutender Menge in vollkommen reinem Zustande (vom Schmelzpunkt 11·0°) zur Verfügung stand, und weil zweitens seine Dampftension sich nicht viel von der des Wassers unterscheidet (sein Siedepunkt ist 101·3°), so dass die Bestimmungen der Tension mit grösserer Genauigkeit ausgeführt werden können als mit andern Substanzen. Die Tension der aus Äther und Wasser bestehenden Lösungen bei 50° ist auf meinen Vorschlag hin von A. E. Makowetzky[1]) erforscht worden.

Die von uns benutzte Methode bestand in folgendem (Fig 2). In den geräumigen Thermostaten *A* wurde bei 50° der Neunkugelapparat *B*

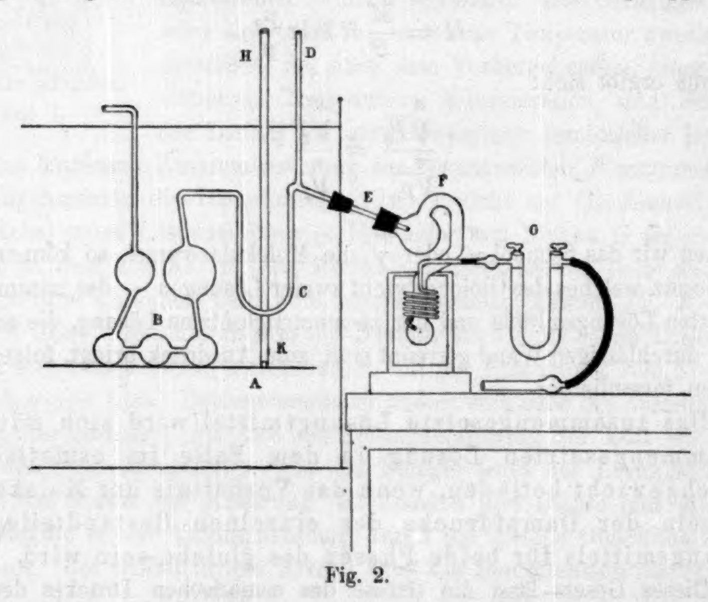


Fig. 2.

eingetaucht, in welchen die zu untersuchende Lösung kam. Da ein solcher Apparat gewöhnlich zur Bestimmung der Dampftension nach der dynamischen Methode benutzt wird, so kann von dessen genauerer Beschreibung abgesehen werden. An den Apparat ist der Quecksilberverschluss *C* angeschmolzen, den Konowaloff beim Erforschen der Tension von Ammoniaklösungen verwandt hatte. Dieser Verschluss be-

[1]) Journ. russ. chem. Ges. 49, 152 (1908).

steht aus einem U-förmigen Rohre, an dessen untern Schenkel das Rohr *H* angeschmolzen ist, das unten den zum Schenkel des Rohres *C* perpendikulären Schenkel *K* bildet. In den Schenkel *K* wird fast bis zum Niveau *C* Quecksilber eingegossen. Beim Einstellen eines Glasstabes in das Rohr *H* steigt das Quecksilber und füllt den Schenkel *C* an, wodurch der Gasaustritt aus dem Apparate abgesperrt wird. Während des Versuches wird der Glasstab aus dem Rohre herausgenommen. Nach dem Verschluss macht das Ableitungsrohr *E* eine Biegung nach unten und wird durch die Wand des Thermostaten geführt. Vor dieser Biegung ist eine Verflüssigung der Dämpfe ganz unmöglich, so dass auch eine Änderung in der Zusammensetzung der Dämpfe infolge einer Dephlegmation unmöglich ist. Wenn das Rohr *E* über den Wandungen des Thermostaten angebracht wäre, so könnte die Gefahr einer Änderung in der Zusammensetzung der Dämpfe infolge einer Dephlegmation nicht als beseitigt betrachtet werden, namentlich bei der hohen Temperatur der Versuche.

Hinter dem Rohre *E* befindet sich der Kühlkondensator *F*, der in feste Kohlensäure oder flüssige Luft taucht. In den Tubus der Vorlage *F* ist das Rohr *E* mittels eines Kautschukpfropfens luftdicht eingestellt. Die Dämpfe kondensierten sich in dem Kondensator *F* vollständig, so dass das hinter ihnen befindliche Chlorcalciumrohr *G* kein einziges Mal an Gewicht zugenommen hatte. Der grösste Teil der Dämpfe kondensierte sich schon in der obern Vorlage des Kondensators *F* und nur ein geringer in dem untern; die Schlange des Kondensators blieb vollkommen trocken. Um aus dem Rohre *E* die kondensierten Dämpfe zu entfernen, wurde nach Beendigung des Versuches durch das Rohr *D* trockene Luft geleitet, wobei das Rohr *E* schwach erwärmt wurde.

Zur Bestimmung der Dampftension wurde durch den Apparat ein genau bestimmtes Volumen Luft oder eines andern Gases (z. B. elektrolytisch erhaltenen Knallgases) in der Weise geleitet, damit sich im Kondensator infolge von Kondensation der Dämpfe 0·4—0·5 g der Lösung ansammelten. Diese Zusammensetzung wurde mittels des Refraktometers von Zeiss (des Typus von Pulfrich) genau bestimmt. Bei wiederholten Versuchen überstieg der Unterschied bei den Bestimmungen der Zusammensetzung nicht 0·07 % und erreichte nur in einem Falle 0·15 %. Waren das Gewicht und die Zusammensetzung der kondensierten Dämpfe bekannt, so liessen sich die Partialtensionen der Bestandteile der Lösung leicht berechnen.

Auf Grund der Versuche von Makowetzky habe ich für die Lösungen von Äther und Wasser verschiedener Zusammensetzung das

Verhältnis der Molekularwurzeln berechnet. Tabelle 1 zeigt die molekulare Zusammensetzung der Äther in Prozenten und die Grösse $\frac{p_0^{9/44}}{p_0}$ bei 50°, wobei das Verhältnis der Molekularwurzeln der bequemern Berechnung wegen in die 18. Potenz erhoben worden ist.

Tabelle 1.

Äther	0	2·5	5	10	15	20	30	40	50	55	60	70	80	90
$10^3 \cdot \frac{p_0^{9/44}}{p_0}$	0	20	22·8	24·6	27·7	29·3	31·0	32·2	33·2	34	34·9	37·4	42·7	59·7

Die Abhängigkeit zwischen dem Verhältnis der Molekularwurzeln und der molekularen Zusammensetzung der Lösung zeigt die Kurve *BDE* in Fig. 3. Auf der Abszissenachse sind die Teile der molekularen Zusammensetzung und auf der Ordinatenachse das Verhältnis der Molekularwurzeln aufgetragen.

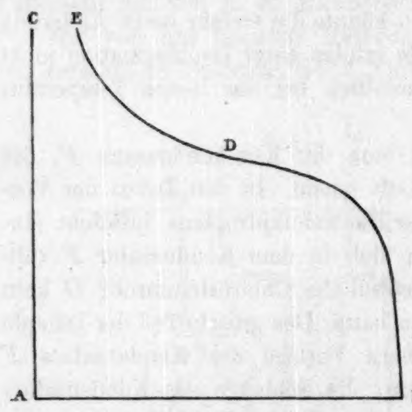


Fig. 3.

Die Kurve besteht aus zwei Zweigen: für schwache Lösungen ist sie konkav zur Abszissenachse, für starke dagegen konvex; der Umbiegungspunkt liegt bei etwa 40% Äther.

Sind die Partialtensionen der beiden Bestandteile des Lösungsmittels für die zu untersuchende Lösung bekannt, so bietet die Bestimmung der Stärke des gemischten Lösungsmittels, das sich mit der Lösung im osmotischen Gleichgewicht befindet, keine Schwierigkeiten. Jeder Konzentration und Stärke der Lösung entspricht eine ganz bestimmte Grösse des Verhältnisses der Molekularwurzeln, die im Diagramm durch einen bestimmten Punkt zum Ausdruck kommt. Zieht man durch diesen Punkt eine der Abszissenachse parallele Linie, bis sie sich mit der schon vorhandenen Kurve schneidet, so wird der Schneidungspunkt die gesuchte Stärke des Lösungsmittels bestimmen, die sich im osmotischen Gleichgewicht mit der Lösung der gegebenen Konzentration und Stärke befindet, da das Verhältnis der Molekularwurzeln in diesem Punkte sowohl für das Lösungsmittel, wie für die Lösung das gleiche sein wird.

In Abhängigkeit an der Wahl dieser oder jener zu lösenden Substanz bei der Bestimmung des Verhältnisses der Molekularwurzeln können drei Fälle eintreten: das Verhältnis wird durch einen Punkt zum Aus-

druck kommen, der entweder über oder unter der vorhandenen Kurve liegt oder mit derselben zusammenfällt. Im ersten Falle wird die gelöste Substanz zum Wasser eine grössere Verwandtschaft besitzen, als zum Äther, so dass die Substanz, indem sie sich mit dem Wasser verbindet, den Äther in die andere Phase drängen wird, welche also mehr Äther enthalten muss, als die zu untersuchende Lösung. Im zweiten Falle wird die umgekehrte Erscheinung vorliegen. Im dritten Falle werden die Stärke des Lösungsmittels und der Lösung, die sich im osmotischen Gleichgewicht befinden, gleich sein. Dieser Fall war eben von Nernst vorgesehen. Wir sehen also, dass die Formel von Nernst nur einen speziellen (wahrscheinlich nicht oft vorkommenden) Fall des schon erwähnten allgemeinen Gesetzes des osmotischen Gleichgewichts zusammengesetzter Lösungen zeigt[1]).

Als zu lösende Substanz war zu den Versuchen gereinigtes und krystallisiertes Glycerin verwandt worden, d. h. eine in Wasser gut lösliche Substanz, die sich aber im Äthylenglykoläther nicht löste. Es ist hier also der erste Fall zu erwarten, in dem das Verhältnis der Molekularwurzeln bei jedem Einzelversuche auf dem Diagramme einen Punkt gibt, der über der Kurve liegt. So erwies es sich auch in Wirklichkeit.

Bei der Versuchstemperatur (50°) ist die Dampftension des Glycerins bei der untersuchten Konzentration desselben (von 36·8%) ganz unbedeutend. In Wirklichkeit haben die einzelnen Versuche gezeigt, dass aus der wässerigen Glycerinlösung bei 50° nur Wasser verdampft; wenigstens liess sich die Gegenwart von Glycerin in den kondensierten Dämpfen mittels eines genauen Refraktometers nicht nachweisen. Die Konzentration des Glycerins war in allen Versuchen die gleiche, sie betrug nämlich 4 g-Mol oder 368 g Glycerin auf 1000 g der Lösung (d. h. auf 632 g Wasser oder des gemischten Lösungsmittels). Die Zusammensetzung des Lösungsmittels änderte sich aber von $2^1/_2$ bis zu 60% Molekülen Äther. Bei letzterer Zusammensetzung erschien die Lösung schon fast gesättigt, und bei weiterer Zunahme der Stärke des Äthers teilte sich die Lösung in zwei Schichten.

Vorliegende Untersuchung war zu dem Zwecke unternommen worden, die meinerseits vorgeschlagene Theorie der Lösungen zu kontrollieren[2]).

---

[1]) Als spezieller Fall erscheint auch der, bei dem beide Lösungsmittel das gleiche Molekulargewicht besitzen (z. B. Schwefelkohlenstoff und Methylal). Bei einer solchen Kombination geben die sich im Gleichgewicht befindlichen Lösungsmittel und Lösung Dämpfe von gleicher Zusammensetzung.

[2]) Vgl. die Sonderabhandlung: „Zur Theorie der Lösungen", Arrhenius-Jubelband.

Nach dieser Theorie unterscheidet sich der osmotische Druck für verdünnte Lösungen von dem Gasdruck praktisch nicht, wenn die Affinität der gelösten Substanz zum Lösungsmittel bedeutend ist; eine solche Lösung ist die von Glycerin in Wasser. Ist die Affinität aber nur schwach, so hängt der osmotische Druck von der Konstante der Association ab und ist der Grösse dieser Konstante annähernd proportional, wie dies durch das Diagramm in Fig. 3 der angeführten Abhandlung deutlich veranschaulicht wird.

Das Glycerin ist im Äthylenglykoläther unlöslich; die Affinität zwischen diesen beiden Substanzen ist daher gleich Null oder sehr unbedeutend. Wenn es auch einmal gelingen sollte, eine Lösung von Glycerin in diesem Äther herzustellen, so wird eine solche Lösung zweifellos die Eigenschaften einer kolloidalen Lösung zeigen, die einen nur unbedeutenden osmotischen Druck besitzen kann. Wenn man daher, in Anbetracht dieses, die Stärke des Lösungsmittels durch Zusatz immer grösserer Mengen des Äthers zum Wasser vergrössert, während die Konzentration des Glycerins konstant erhalten wird, so wird der Dissociationsgrad der Verbindung des Glycerins mit Wasser vergrössert und auf diese Weise die Associationskonstante verringert werden. Es muss folglich der osmotische Druck, trotz der Unveränderlichkeit der Konzentration des Glycerins, in dem Masse abnehmen, wie die Stärke des Äthers zunimmt. So erwies es sich auch in Wirklichkeit.

Tabelle 2 zeigt die Versuchsresultate der Erforschung der Partialtensionen des Äthers und Wassers aus Lösungen, die in ihnen Glycerin von gleicher Konzentration (368 g auf 1000 g der Lösung) bei 50° bildet. A bedeutet die prozentmolekulare Zusammensetzung des Äthers in der Lösung, folglich $100 - A$ die Menge Wasser in Molekülprozente; P und p die Tension des Äthers und des Wassers in der zu untersuchenden Lösung; B — die Stärke des Äthers in Molekülprozenten im Lösungsmittel, das sich im osmotischen Gleichgewicht mit der zu untersuchenden Lösung befindet; P_0 und p_0 — deren Dampftension; H — den osmotischen Druck in Atmosphären; und $\frac{H}{G}$ — das Verhältnis des osmotischen Druckes zum Gasdruck. Die Grösse des osmotischen Druckes lässt sich sowohl nach der Formel (1) als der von (2) berechnen. In beiden Fällen ergeben sich fast die gleichen Resultate. Wenn hierbei auch ein Unterschied erhalten wird, so bleibt derselbe in den Fehlergrenzen der graphischen Interpolation, die ich zur Bestimmung der Stärke der Lösung B benutzt hatte. Die Grösse des osmotischen Druckes

wurde, mit Ausnahme des ersten Versuches, nach den Tensionen des Äthers berechnet, da die Abnahme der Tension für dieses Lösungsmittel grösser ist. Endlich wurde das Verhältnis des osmotischen Druckes zum Gasdruck durch Vergleichen der Formeln (1) und (2) der Gleichung des Gaszustandes in Anwendung auf unsern Fall berechnet:

$$G\frac{1000}{S} = 4RT.$$

Das spezifische Gewicht der Lösung ist in allen Versuchen gleich 1·075 gesetzt worden, d. h. dem spezifischen Gewicht der 36·8%igen wässerigen Glycerinlösung bei 50%, da sich das spezifische Gewicht des Äthers bei 50° von dem des Wassers fast nicht unterscheidet.

Tabelle 2.

A	P	p	B	P_0	p_0	H	$\frac{H}{G}$
0	—	83·0	—	—	91·9	161	1·41
2·5	19·6	80·9	4·8	33·2	90·0	170	1·49
5	35·4	78·2	11·6	59·0	87·0	165	1·45
10	56·7	73·6	31·4	86·0	79·7	135	1·18
20	81·0	65·0	71·4	100·5	68·0	70	0·61
30	93·5	57·1	81·6	104·8	58·5	36·5	0·32
40	99·7	49·9	86·4	107·4	50·8	24·7	0·22
50	103·4	42·5	90·4	110·3	43·0	20·4	0·19
60	105·5	36·5	92·3	112·1	37·0	19·3	0·16

Aus dieser Tabelle ersehen wir, dass in den ersten drei Versuchen, bei denen die Äthermenge 20 Gewichtsprozente nicht überstieg, der osmotische Druck praktisch konstant bleibt. In Anbetracht dessen, dass wir eine sehr starke Glycerinlösung (von 36·8%) benutzten, kommt dieser Druck nicht dem Gasdrucke gleich, sondern er ist fast anderthalb mal grösser, wie dies auch aus meiner Theorie der Lösungen folgt. Aber vom vierten Versuche an nimmt der osmotische Druck ab, und in den letzten Versuchen erweist er sich fast zehnmal kleiner als in den ersten. Diese Erscheinung kann ich nur dadurch erklären, dass die Associationskonstante zwischen Glycerin und Wasser in dem Mass, wie Äther zugesetzt wird, stark abnimmt, da der Äther dem Glycerin Wasser entzieht und auf diese Weise den Dissociationsgrad ihrer Verbindung vergrössert.

Angenommen, dass die Associationskonstante sich umgekehrt proportional der Anzahl der Äthermoleküle und direkt proportional der Wassermoleküle ändere, d. h. proportional dem Verhältnis $\frac{100-A}{A}$.

Trägt man auf der Achse der Abszissen dieses Verhältnis und auf der der Ordinaten das Verhältnis des osmotischen Druckes zum Gasdruck auf, so erhält man folgendes Diagramm:

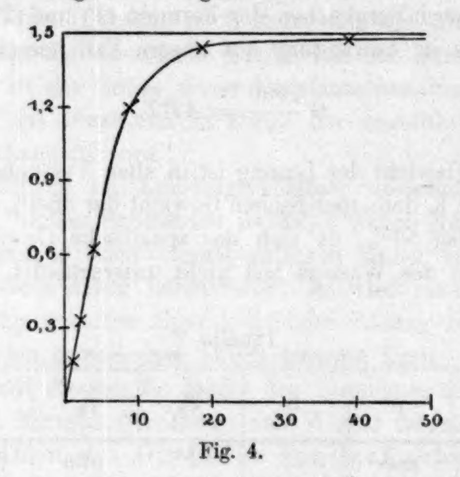


Fig. 4.

Dieses Diagramm erinnert an die Kurve, die die Abhängigkeit des Verhältnisses des osmotischen Druckes zum Gasdruck von der Associationskonstante zum Ausdruck bringt, die ich in meiner Abhandlung: „Zur Theorie der Lösungen", in Fig. 3 gebracht habe.

St. Petersburg, Technologisches Institut, Januar 1909.

Die dynamische Allotropie des Schwefels. III.

Das System: Schwefel—Benzoesäure und Nachschrift zu meiner ersten Abhandlung[1]).

Von

Hugo R. Kruyt.

(Mit 5 Figuren im Text und einer Tafel.)

(Eingegangen am 18. 4. 09.)

Pseudoternäre Systeme mit dreifacher Entmischung.

Theorie.

In der zweiten Abhandlung[1]) wurde völlig abgesehen von der nicht vollkommenen Mischbarkeit von S_λ und S_μ. Da diese sich bei der Einstellung des Gleichgewichts nicht kund gibt, wird diese Tatsache auch bei Zusatz einer neuen Komponente im allgemeinen ohne Einfluss sein. Die Möglichkeit ist indes a priori nicht ausgeschlossen, dass Zusatz einer dritten Komponente das Gebiet, innerhalb dessen Entmischung eintritt, ausdehnt; es entsteht dann in der Raumfigur ein kegelförmiges Gewölbe mit einem ternären kritischen Mischpunkt als Scheitel, wie es z. B. von Schreinemakers[2]) für das System Phenol, Wasser und Aceton gefunden wurde. Setzen wir nun voraus, dass in den von uns erörterten Systemen die Möglichkeit einer Entmischung vorliegt, wie sie in Fig. 2 meiner ersten Abhandlung gegeben wurde, so müsste, wo eine zweifache Entmischung sich in einem unären System nicht realisieren liess, eine dreifache in einem binären System dann möglich sein, wenn der Entmischungskegel nur so hoch aufsteigt, dass er von der Gleichgewichtsfläche geschnitten werden kann. Es werde nun in erster Linie ein solches System hier erörtert.

In meiner ersten Abhandlung[1]) wurde auf zwei Möglichkeiten hingewiesen bei partiell mischbaren Tautomeren:

---

[1]) Erste Abhandlung: Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 513 (1908). Zweite Abhandlung: Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 486 (1909).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 78 (1900).

a) Die Gleichgewichtskurve schneidet das heterogene Flüssigkeitsgebiet.

b) Die Gleichgewichtskurve liegt ausserhalb dieses Gebietes.

Der Fall a ist der dem hier vorliegenden Falle vergleichbare Typus: bei der Temperatur, bei welcher bei vollkommenem Gleichgewicht zwei flüssige Schichten auftreten, ist das System monovariant; die Entmischung lässt sich somit bei konstantem Druck nur bei einer einzigen Temperatur beobachten, d. h. die Gleichgewichtskurve verlässt das heterogene Gebiet bei der nämlichen Temperatur, bei der sie in dasselbe trat.

Zeichnen wir das Schema wie für ein gewöhnliches unäres System, so lässt sich dies einfach einsehen: (Fig. 1a und b): die t-x-Figur gibt (bei p konstant = 1 Atm.) im pseudo-binären System (dessen Gleichgewicht sich nach der Punkt-Strichkurve einstellt) die innere Veränderung der Flüssigkeit an, wie die p-t-Figur das äussere Verhalten bei

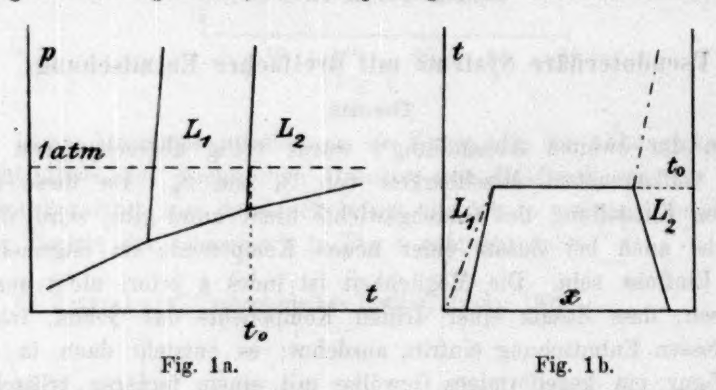


Fig. 1a. Fig. 1b.

1 Atm. Druck in der gestrichelten Kurve angibt. Die Entmischung bei der Temperatur t_0 tritt in der p-t-Figur auf als Schnittpunkt der Isopieste für 1 Atm. Druck mit der Kurve des monovarianten Gleichgewichts L_1 L_2.

Ein gleiches Verhalten ist, mutatis mutandis, in einem pseudoternären System zu erwarten, bei dem ohne Gleichgewichtseinstellung in der flüssigen Phase (wenn es sich also wie ein rein ternäres verhält) eine Entmischung in drei flüssige Schichten bei wechselnden Temperaturen und Drucken (zwei Freiheiten) eintreten kann. Auch hier ist aber wiederum das Gleichgewicht dreier Phasen monovariant, wenn die Gleichgewichtseinstellung wohl stattfindet, weshalb bei bestimmtem Drucke (1 Atm.) nur bei einer einzigen Temperatur Entmischung in drei Schichten stattfinden kann. Bei der weitern Erörterung eines derartigen Systems sehen wir ab von der Diskussion aller möglichen Fälle.

Hier folgt eine Betrachtung, die sich so nahe wie möglich anschliesst an die Möglichkeiten, die sich in einem mit Schwefel kombinierten System vorhersagen lassen. Die Änderungen, die diese Überlegungen erfahren, falls man andere Möglichkeiten voraussetzt, sind so einfach, dass es keinen Wert hat, diese mannigfaltigen Kombinationen systematisch zu behandeln.

Wir betrachten ein System, in dem Schwefel mit einer Komponente B als rein ternäres System $S_\lambda S_\mu B$ auftritt. Untersuchen wir jetzt die drei Schnitte bzw. bei den drei ansteigenden Temperaturen t_1, t_2 und t_3, die alle oberhalb der kritischen Mischtemperatur in Fig. 2 erste Abhandlung (loc. cit.) liegen und unterhalb der höchsten Temperatur dreifacher Entmischung. ($P = 1$ Atm.)

Die Konfiguration eines Schnittes bei t^0 ist dargestellt in den roten gestrichelten und quergestreiften Linien der Fig. 1 auf der Tafel. Sowohl S_λ und S_μ sind unvollkommen mischbar mit B.

Somit gehen von den Achsen $S_\lambda B$ und $S_\mu B$ je zwei Äste aus, die das heterogene Gebiet begrenzen. Diese Gebiete deuten wir mit den Namen Feld I, bzw. Feld II an.

Der Zeichnung liegt die Voraussetzung zugrunde, dass der Zusatz der dritten Komponente die gegenseitige Mischbarkeit mit demselben erhöht. S_μ und S_λ sind vollständig mischbar (wir sind ja oberhalb ihrer kritischen Mischtemperatur), aber nach der Voraussetzung, die wir im Anfang dieser Abhandlung machten, führt der Zusatz von B die Entmischung herbei. Es wird demnach ein Feld III existieren, das sich aber nicht bis zur Achse $S_\lambda S_\mu$ ausdehnt. Diese drei Felder bilden nun in den Schnittpunkten ihrer Grenzen die Ecken des Dreiecks der dreifachen Entmischung.

Wenn wir nun voraussetzen, dass die Mischbarkeit bei steigender Temperatur zunimmt, so werden die Grenzen der heterogenen Gebiete bei t_2^0 bzw. t_3^0, ganz innerhalb der entsprechenden Felder bei t_1^0 liegen, und die zu t_3^0 gehörigen wieder innerhalb derjenigen, die zu t_2^0 (Schwarz) gehören.

Stellen wir uns nun Fig. 1 der Tafel vor als die Grundfläche des ternären Prismas, auf welche die drei Schnitte bei t_1^0, t_2^0, bzw. t_3^0 projiziert sind, so kann die Figur uns einen Eindruck geben, wie die Raumfigur aussieht.

Wir wollen nunmehr untersuchen, welcher Teil dieser Figur sich bei der Gleichgewichtseinstellung zwischen den Schwefelmodifikationen in allen Phasen realisieren lässt.

In der Seitenfläche $S_\mu S_\lambda$ befindet sich die Gleichgewichtskurve

nach Smith. Die isothermen, ternären Gleichgewichtskurven gehen von dem betreffenden Punkte dieser Kurve zur B-Achse.

In unserer Figur werden dieselben für höhere Temperaturen stets mehr nach rechts auf der $S_\lambda S_\mu$ Achse anfangen, sie sind als Punkt-Strichlinien gezeichnet. Dabei ist die Voraussetzung gemacht, dass ein Zusatz von B das Gleichgewicht zugunsten von S_μ verschiebt.

Es sei t_2 die Temperatur der dreifachen Entmischung. Bei der niedrigern Temperatur t_1 findet somit zweifache Entmischung statt.

Die rote Gleichgewichtskurve scheidet nämlich das zugehörige zweifache Entmischungsgebiet in P_1 und Q_1, und die Gerade $P_1 Q_1$ ist die Linie der koexistierenden Phasen.

Gemische von Schwefel mit B, deren Gehalt an B zwischen demjenigen von P_1 und Q_1 liegt, geben bei t_1 zwei Schichten; die Gemische, deren Gehalt ausserhalb dieser Punkte fällt, liefern eine homogene Phase, deren innere Zusammensetzung der Punktstrichkurve entspricht. Das Dreiphasendreieck lässt sich gar nicht realisieren.

Bei Temperaturen zwischen t_1 und t_2 nähern sich die Punkte P und Q stets mehr und mehr dem zugehörigen Dreiecke, das noch stets instabile Gleichgewichte vorstellt. Bei t_2 endlich treten drei Schichten auf, d. h. es sind drei gleichzeitig stabile Mischungsverhältnisse vorhanden, m. a. W. bei jeder Temperatur liegen die drei Ecken des Dreiphasendreiecks auf der zugehörigen Gleichgewichtskurve. Bei Bruttozusammensetzungen Schwefel-B, die zwischen denen von P_2 und Q_2 liegen, tritt somit dreifache Entmischung nach dem schwarzen Dreieck auf. Die zweifache Entmischung ist bei dieser Temperatur nicht stabil.

Bei der höhern Temperatur t_3 schneidet die (grüne) Gleichgewichtskurve zwei zweifache Entmischungsgebiete, und zwar in P_3 und Q_3 sowie in P_3^1 und Q_3^1. Zusammensetzungen, die zwischen P_3 und Q_3 oder P_3^1 und Q_3^1 liegen, liefern somit zweifache, die übrigen keine Entmischung usw. wie bei t_1^0.

Um die Bedeutung der Figur überblicken zu können, wollen wir das Verhalten eines bestimmten Gemisches betrachten, z. B. für 50% Schwefel — 50% B (schwarze Pfeillinie). Gehen wir von der Dreiphasentemperatur fest-flüssig-flüssig ganz nahe zur $S_\lambda B$-Achse aus, so nimmt bei steigender Temperatur der Gehalt an S_μ zu; folgen wir der Pfeilkurve von links nach rechts, und befinden wir uns z. B. bei der Temperatur t_1^0, so haben wir den Zustand des Punktes X_1, und zwar $\frac{P_1 X_1}{P_1 Q_1}$ der Phase Q_1, gegen $\frac{Q_1 X_1}{P_1 Q_1}$ der Phase P_1 usw.

Wir durchlaufen derartige Punkte X von t_1 bis t_2, wo wir in den Punkt X_2 gekommen sind. Zunächst haben wir einen Augenblick die beiden koexistierenden Phasen P_2 und Q_2, sodann aber entsteht bei Wärmezufuhr sofort eine geringe Menge der dritten Phase (R). Die Menge dieser Phase wird zunehmen, selbstverständlich immer noch bei t_2^0, bis Q_1 gänzlich verschwunden ist, und wir nur P_1 und R übrig halten. Während von P_2 erst der Bruchteil $\frac{Q_2 X_2}{P_2 Q_2}$ der vorhandenen Menge zugegen war, ist dieser Bruchteil nunmehr $\frac{R X_2^1}{P_2 R}$ geworden.

Wird noch ferner Wärme zugeführt, so bilden sich Zweiphasensysteme, wie der Punkt X_3 bei t_3^0 angibt. Und so geht es auch weiterhin, bis die Gleichgewichtskurve ausserhalb des bei höherer Temperatur abnehmenden (bzw. verschwindenden) heterogenen Gebietes kommt, und homogene Mischung ferner möglich ist.

Nunmehr ist es ziemlich einfach, die ganze heterogene Gleichgewichtsfläche im Prisma zu überblicken. Von der Temperatur des Schmelzens in zwei Schichten bis zur Temperatur t_2 wölbt sich eine Regelfläche, die begrenzt ist von dem Orte der Punkte P_1 und Q_1, sodann setzt bei t_2^0 das schwarze Dreieck, also ein horizontaler Teil, ein. Aus diesem Dreieck entwickeln sich zwei Blätter, eines von P_2 R aus, das begrenzt wird von den Orten von P_3 und Q_3, ein zweites Blatt von $Q_2 R$ aus, das von den Orten von P_3^1 und Q_3^1 begrenzt wird. Diese beiden Blätter endigen in einem kritischen Punkte (vgl. Fig. 3 der Tafel).

Wenn das Gleichgewicht eintritt, ist das System binär und ist dann auch als solches zu zeichnen. Dies erhellt ohne weiteres aus unserer Fig. 2 auf der Tafel. Diese sagt selbstverständlich nichts aus über das Verhältnis zwischen den Schwefelmodifikationen, somit auch eben so wenig über den wesentlichen Unterschied der Schichten bei und oberhalb t^0. Sie gibt nur an, dass dieselben einen verschiedenen Brutto-Schwefelgehalt aufweisen.

Experimentelles.

Bei den qualitativen Versuchen, die in meiner zweiten Abhandlung beschrieben sind[1]), wurde auch mit dem System Schwefel-Benzoesäure gearbeitet. Hier trat eine Erscheinung ein, die bei keiner andern Kombination beobachtet war. Nachdem die Substanz bei scheinbar sehr geringer Mischung geschmolzen war, wurde bei etwa 165° die schwefel-

[1]) l. c. S. 495 ff.

reiche Schicht merkbar viskös, während sich bei etwa 170° spontan eine Trübung durch die ganze untere Schicht bildete. Bei Temperatursteigerung liess sich keine scharfe Grenze bestimmen, bei der die Trübung verschwand, auch bildete sich keine dritte Schicht, was nicht Wunder nimmt, da die untere Schicht von fast gelatinöser Beschaffenheit war. Da ich anfänglich eine Erklärung zu geben nicht imstande war, so bestimmte ich von verschiedenen Gemischen die Temperatur, bei der die Trübung eintrat, und annähernd auch, wo sie verschwand. Die erstern lagen in der Nähe von 170°, letztere bei 220 bis 240°, dann blieben zwei flüssige Schichten zurück. Dieser Umstand schliesst die Möglichkeit aus, dass hier der Typus η der Fig. 3 der zweiten Abhandlung vorliege: die schwefelreiche Schicht müsste dann erst bei höhern Temperaturen nach höhern Benzoesäuregehalten gehen, um sodann wieder Benzoesäure abzuscheiden, müsste darin aber durch ihre Viskosität einigermassen behindert werden. In diesem Falle würde man bei der Temperatur, wo die Trübung verschwindet, in ein homogenes Gebiet kommen[1]).

Bei den niedern Gehalten an Benzoesäure (unterhalb 10%) wurde die Erscheinung undeutlich oder blieb aus; immer war sie vollständig reversibel. Geht man von Temperaturen, die oberhalb 240° liegen, auf tiefere Temperaturen, so bildete sich die Trübung und verschwand wieder bei etwa 170°. Entwicklung von H_2S oder SO_2 liess sich nicht nachweisen, selbst nicht, wenn das Gemisch lange Zeit siedete, und die Gase in ein Gemisch von KJO_3 und Stärke geleitet wurden.

Es schien die Möglichkeit vorzuliegen, dass die Trübung kleiner Blasen der obern Schicht zuzuschreiben war. Aber auch ohne Rühren trat die Erscheinung in ganz derselben Weise ein. Ein neuer Versuch ergab selbst, dass, da die äussere Schicht ohne Rühren selbstverständlich schneller erwärmt wird, hier die Trübung ihren Anfang nimmt und sich dann durch Rühren (infolgedessen tritt Abkühlung ein durch Zufluss der Teilchen aus der Mitte, die kälter ist) zum Verschwinden bringen lässt. Ein dritter Versuch zeigte, dass es schwierig ist, Teilchen der obern Schicht mit dem Thermometer in die untere hineinzurühren. Diese machen dann auch einen ganz andern Eindruck.

Auch die Vermutung, dass die Konzentration der obern Schicht durch Verlust an Benzoesäure zurückging, und die untere also Benzoesäure ausschied, wurde nicht bestätigt, da die Trübung gleichfalls eintritt, falls der Versuch in einem zugeschmolzenen, ganz untergetauchten Rohre vorgenommen wird.

[1]) Spätere Versuche haben diese Auffassung bestätigt (vgl. S. 332 ff.).

Diese Erscheinungen lassen sich wohl in keiner andern Weise erklären, als dass eine ternäre Entmischung eintritt; die neugebildete Schicht kann sich nicht aus der sehr viskösen untern Schicht loslösen, wobei vielleicht der geringe Unterschied zwischen den betreffenden Dichten eine Rolle spielt. Infolge eintretender Verzögerung ist das System dann nicht vollkommen pseudoternär, und dadurch lässt sich die Trübung in einem gewissen Temperaturintervall beobachten.

In diesem Lichte werden die nachstehenden Beobachtungen verständlich. Ein Gemisch, in dem 12·6 % Benzoesäure vorhanden war, wurde erhitzt, so dass die Temperatur 1° pro Minute stieg. Bei 195° liess sich noch keine Trübung beobachten: der S_μ-Gehalt der Gleichgewichtskurve für 170° war nicht erreicht, infolge des in dem Schwefel (der an der Luft aufbewahrt war) vorhandenen SO_2. Die Temperatur wurde nunmehr schnell auf 130° gebracht, sodann wieder langsam gesteigert, bei 170° trat Trübung ein: infolge des Vorerhitzens auf 190° war bereits eine bedeutendere S_μ-Konzentration erreicht worden, die zweite Erhitzung erzeugte das gewünschte Gleichgewichtsverhältnis.

Ein Gemisch von 46·5 % Benzoesäure und Schwefel, welcher letzterer während 14 Tagen im Exsikkator über 40 % Ammoniak aufbewahrt war, wurde wie im vorigen Versuch erhitzt: die Trübung trat ein bei etwa 170°. Die Temperatur wurde nunmehr auf 190° gesteigert und fiel sodann langsam auf 160°. Nachdem sie nun wieder gesteigert war, trat anfänglich die Trübung nicht ein: bei höherer Temperatur bilden sich aus Benzoesäure und Schwefel Spuren von SO_2, die uns wieder zu dem vorigen Falle zurückbringen. Beim langsamen Erhitzen auf 200° und nachfolgender Kühlung trat die Trübung bald ein und verschwand wieder, als auf etwa 195° erhitzt wurde.

Ein Gemisch von 35·5 % Benzoesäure und Schwefel, das wie im vorigen Versuch benutzt worden war, wurde nach dem Eintreten der Trübung während einiger Stunden auf 178 bis 181° gehalten. Die Trübung war ganz verschwunden.

Speziell die Tatsache, dass sich die Trübungsgrenzen sehr nahe aneinander schieben, falls man einige Stunden wartet, spricht für eine Theorie, die für spontanes Gleichgewicht eine bestimmte Temperatur erfordert. Umsomehr, da ein spontanes Erreichen des Gleichgewichtes hier nicht zu erwarten ist; die eine Komponente ist ja eine Säure, die somit das NH_3, den Katalysator, lähmt. Die Literatur lehrt, dass Säuren im allgemeinen hindernd auf das Erreichen des Gleichgewichts wirken. Bei der gleichzeitigen Gegenwart von Schwefel und Sauerstoff könnte man an spurweise Bildung des kräftigen negativen Katalysators SO_2 denken,

wenn diese Substanz auch nicht in hinreichender Menge vorhanden ist, um auf analytischem Wege in der Dampfphase nachgewiesen werden zu können. Ich habe nun in erster Linie versucht, ob die thermischen Merkmale eines Verlaufs auf einer Kurve wie die Pfeillinie in Fig. 1 der Tafel sich nachweisen lassen. Ging das Erreichen des Gleichgewichts nicht zu langsam von statten, so müsste sich theoretisch ein Stillstehen, tatsächlich aber eine langsamere Steigung der Temperatur bei etwa 170° beobachten lassen, während $X_2 X_2'$ durchlaufen wird.

Einige Versuche in dieser Richtung führten nicht zu einem unzweideutigen Ergebnis[1]), es wurde deshalb ein anderer Weg eingeschlagen.

Falls das System Schwefel—Benzoesäure tatsächlich den Typus der Fig. 2 der Tafel zeigt, so muss bei der Temperatur t_2 die untere Schicht eines Gemisches von mittlerer Bruttozusammensetzung annähernd die Konzentration des Punktes 1, später die des Punktes 2 aufweisen. Es gilt ja bei t_2^0 für Gemische, deren Zusammensetzung einem Punkte zwischen 2 und 3 entspricht:

$$L_1 + L_3 \rightleftarrows L_2 + L_3.$$

Es galt also, die Kurve unterhalb 1 festzulegen, und damit die dem Punkte 1 entsprechende Zusammensetzung kennen zu lernen. Nach einigen Stunden ruhigen Stehenlassens war dann aus der Zusammensetzung der untern Schicht die Lage des Punktes 2 zu ermitteln.

Es dürfte nach diesem Verfahren eher gelingen, noch nachzuweisen, dass die Erscheinung tatsächlich eine dreifache Entmischung ist, als auf direktem Wege. Dies wäre ja nur möglich bei der (noch unbekannten und schwer ganz genau zu ermittelnden) Temperatur t_2^0, während etwas unterhalb t_2^0 die Zusammensetzung nur äusserst wenig von der des Punktes 1 differiert, etwas oberhalb t_2^0 von der des Punktes 2. Man könnte somit die Kurve zuerst unterhalb 1 auf synthetischem Wege untersuchen, während dann später die Punkte 1 und 2 auf analytischem Wege ermittelt werden könnten.

Ein Gemisch von 6·207 g Schwefel und 0·062 g Benzoesäure (Materialien wie bei den früher beschriebenen Versuchen), eine 1%ige Mischung also, wurde geschmolzen und sodann in dem van Eykschen Apparate[2]) mittels Schwefelsäure als Mantelflüssigkeit erhitzt.

---

[1]) Diese Versuche sind beschrieben in meiner Doktorarbeit: „De dynamische Allotropie der Zwavel", Utrecht 1908. S. 101 ff.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 30, 430 (1899).

Tabelle 1.

Zeit	Innentemp.	Aussentemp.	Zeit	Innentemp.	Aussentemp.
St. Min.			St. Min.		
11 50	100·0°	103°	12 5	116·0°	
51	101·2		6	116·4	
52	102·4		7	116·8	
53	103·6		8	117·0	
54	105·0		9	117·2	
30″		109·5	30″		125·5°
55	106·4		10	117·4 [1])	
56	107·8		11	117·6	
57	109·0		12	117·8	
58	110·2		13	118·0	
59	111·3		14	118·2	
30″		115·5	30″		129 5
12 00	112·4		15	118·4	
1	113·4		16	118·5	
2	114·3		17	118·6	
3	115·1		18	119·0 [2])	
4	115·3		19	124·0	
30″		121	30″		133

Fig. 2.

Fig. 2 stellt die Ergebnisse graphisch dar. Daraus ersieht man, dass bei 115·2° der eutektische Punkt und bei 118° das Gebiet fest-flüssig erreicht ist.

Die Temperatur wurde nun auf 155° gebracht, sodann ging man

[1]) Flüssigkeit beobachtet.

[2]) Die feste Phase ganz verschwunden.

ganz langsam auf tiefere Temperaturen. Bei 125° zeigte sich ein Nebel, der bei fallender Temperatur stärker wurde, aber doch schwach blieb. Augenscheinlich wird bei 125° eine sehr steile Mischungsgrenze geschnitten; infolgedessen bildet sich eine sehr geringe Menge der neuen Phase. Das Eutektikum liegt also links von dem Entmischungsgebiet.

Diese Folgerungen wurden sämtlich an einem 2%igen Gemisch bestätigt gefunden. Die Mischung bestand aus 6·547 g Schwefel und 0·131 g Benzoesäure.

Tabelle 2.

Zeit	Innentemp.	Aussentemp.	Zeit	Innentemp.	Aussentemp.
St. Min.			St. Min.		
11 16	106·7°		11 28	116·3°	
17	107·5		29	116·7	
18	108·3		30″		124·5°
19	109·1		30	117·1	
30″		111·4	31	117·5	
20	109·9		32	118·3	
21	110·9		33	118·3	
22	111·9		34	118·6	
23	112·9		30″		130
24	113·7		35	118·5	
30″		118·6	36	118·7	
25	114·6		37	118·7	
26	115·4		38	121·0 [1])	
27	115·7		30″		133

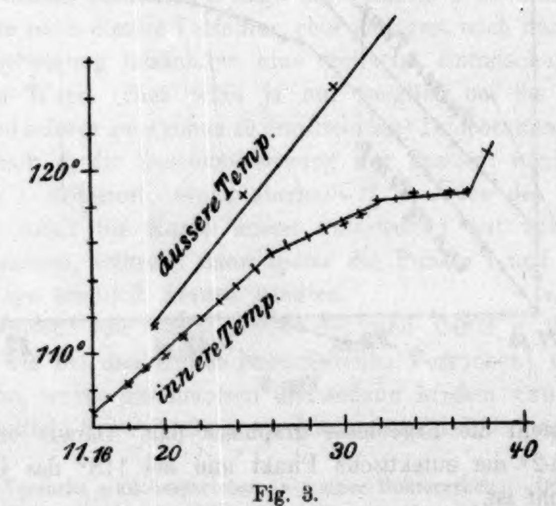
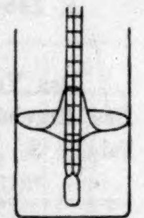


Fig. 3.

In Fig. 3 ist dieses Ergebnis graphisch dargestellt. Da die Zusammensetzung sich weiter von dem Eutektikum entfernt, fehlt hier eine

[1]) Gänzlich geschmolzen.

horizontale Strecke. Dagegen ist ein Knick vorhanden bei etwa 115·5°. Ferner liegt ein horizontaler Teil der Kurve bei 118·5° vor, wo bei konstantem Druck das nonvariante Dreiphasengleichgewicht fest—flüssig—flüssig auftritt. Ist alles geschmolzen, so steigt die Temperatur schnell. Bei 1% war die Menge der zweiten Schicht zu gering, als dass man den horizontalen Verlauf hätte beobachten können. Die hierbei eintretende Entmischung bei 125° entspricht dieser Tatsache, da die Mischungsgrenze sehr steil verläuft. Hier trat nämlich die Entmischung ein bei 146°, nachdem die Temperatur auf 165° gebracht war. Der steile Gang der Kurve wird somit hierdurch bestätigt, und im Zusammenhang damit die Folgerungen des Versuchs mit der 1%igen Mischung. Ein 3%iges Gemisch (6·329 g Schwefel und 0·190 g Benzoesäure) schmolz in zwei Schichten und entmischte sich bis 170° nicht, wie dies sich auch aus seiner Extrapolation voraussehen liess. Die Menge der obern Schicht ist nur gering, lässt sich indes noch beobachten, da die untere Schicht eine konvexe Oberfläche, die obere dagegen einen konkaven Meniskus aufweist. Drückt man das Thermometer an die Gefässwand, so sieht man die obere Schicht, wie Fig. 4 angibt.


Fig. 4.

Die Zusammensetzung des Punktes 1 liegt somit zwischen 2 und 3%. Die genaue Lage war jetzt analytisch zu ermitteln, umsomehr, wo synthetischen Bestimmungen bei einer so starken Steigung der Mischungskurve nicht vollständig zu trauen ist. Kleine Fehler, z. B. das Sublimieren der Benzoesäure, machen sich dann stark geltend. Ausserdem aber war diese Art der Bestimmung nötig, da der Punkt 2 sich nur analytisch beschreiben lässt.

Die Versuche wurden mittels des van Eykschen Apparates ausgeführt. Nachdem das Gemisch darin nach langsamem Aufwärmen während einiger Minuten auf 169—170° erhitzt war, wurde ein Teil der untern Schicht vorsichtig in eine zuvor erhitzte, sorgfältig entfettete Pipette aufgesaugt. Die Flüssigkeit wurde auf einen glasierten Stein ausgegossen, um schnelles Abkühlen herbeizuführen. Die feste Masse wurde gepulvert, nachdem sie etwa 48 Stunden sich selbst überlassen gewesen war.

Das Gemisch wurde nun sorgfältig gewogen und in Alkohol gebracht. Die Benzoesäure löst sich darin auf. Man verdünnt mit Wasser, (der aufgelöste Schwefel schlägt nieder) und setzt einige Tropfen Phenolphtaleïn zu. Sodann wurde die Säure mit Kali titriert. Die Normalität der Lauge war 0·05925.

Durch Vorversuche überzeugte ich mich von der Richtigkeit des Verfahrens. Zu diesem Zwecke wurde eine gewogene Menge Benzoesäure mit Schwefel gemischt, in Alkohol aufgelöst, mit Wasser verdünnt und sodann titriert.

1. 65·1 mg Benzoesäure entsprechen 9·25 ccm der Lauge.

$$9{\cdot}25\,.\,0{\cdot}05925\,.\,121{\cdot}23 = 66{\cdot}4 \text{ mg}$$

2. 227·9 mg Benzoesäure entsprechen 31·96 ccm Lauge.

$$31{\cdot}96\,.\,0{\cdot}05925\,.\,121{\cdot}23 = 229{\cdot}3 \text{ mg}$$

3. 148·8 mg Benzoesäure entsprechen 20·9 ccm Lauge.

$$20{\cdot}9\,.\,0{\cdot}05295\,.\,121{\cdot}23 = 149{\cdot}9 \text{ mg.}$$

Das Verfahren entspricht somit den zu stellenden Anforderungen. Das Ergebnis von vier Analysen der untern Schicht findet man in Tabelle 3.

Tabelle 3.

	1	2	3	4
g Benzoesäure	0·205	0·238	0·294	1·810
g Schwefel + Benzoesäure	6·209	5·967	5·928	6·046
% Benzoesäure	3·3	4·0	4·9	29·9
g gepulverte Mischung	1·0611	1·2853	1·2351	1·2208
Titriert mit ccm Lauge	3·10	4·10	4·00	3·60
Entspricht % Benzoesäure	2·1	2·3	2·3	2·1

Somit ergibt sich für die Zusammensetzung, die dem Punkte 1 entspricht 2·2% Benzoesäure als Mittelwert.

Die Versuche zur Bestimmung der Zusammensetzung, die dem Punkte 2 entspricht, wurden in einem Thermostaten ausgeführt, der mit Valvolinöl (von Leonard und Ellis in New-York) gefüllt war. Dieses Öl hat bei 170° fast keinen Geruch und bildet keine Krusten. Ein galvanisiert eiserner zylindrischer Thermostat (Durchmesser 20 cm, Höhe 35 cm) war von einem eisernen Mantel umgeben (Durchmesser 27 cm, Höhe 40 cm), der mit schwerer Asbestpappe ausgefüttert war. Sowohl der Thermostat wie der Mantel standen auf einer Eisenplatte, die auf einem Dreifuss lag. Der Deckel des Thermostaten (Asbestpappe) lag auf dem Rande des Mantels; in dem Deckel war eine Öffnung, die von einem Messingrührer durchsetzt wurde. Auf der Achse dieses Rührers befanden sich drei kleine dreiblätterige Dampfschiffschrauben, die das Öl in steter Bewegung hielten. Durch eine zweite Öffnung im Deckel trat der Quecksilberregulator in den Thermostaten. Ferner wurde ein mit einem Normalthermometer geeichtes Thermometer in den Deckel eingesetzt, während schliesslich die Versuchsröhren

in Löchern des Deckels aufgehängt wurden. Zum Heizen des Apparates wurde eine konstant brennende Bunsenflamme verwendet sowie ein Argandscher Brenner, der mit dem Regulator in Verbindung stand. Die Temperaturschwankungen blieben innerhalb eines Grades.

Sämtliche Versuche (ausser Versuch 1) wurden in diesem Apparat ausgeführt; der Gang war der gleiche wie bei der Ermittlung des Punktes 1. Die zum Titrieren verwendete Lauge war 0·06582-norm. Tabelle 4 enthält die Ergebnisse.

Tabelle 4.

	1	2	3	4	5	6
g Benzoesäure	2·138	3·61	4·45	2·27	3·27	2·74
g Schwefel + Benzoesäure	6·514	9·65	11·12	9·49	10·11	9·37
% Benzoesäure	33	38	40	24	32	29
Erhitzt auf	± 175°	171°	171—172°	171—172°	171—172°	185°
während Stunden	4	5¼	10	9½	9	9
g gepulverte Mischung	1·3409	1·8454	1·4687	2·6537	2·6588	1·3683
Titriert mit ccm Lauge	4·80	6·54	5·05	9·40	9·54	10·00
Entspricht % Benzoesäure	2·6	2·8	2·7	2·8	2·9	5·8

Punkt 2 liegt somit bei 2·8% Benzoesäure (Mittel der Versuche 2, 3, 4 und 5). Diese Versuche zeigen, dass das Gleichgewicht erst nach 5¼ Stunden erreicht ist, jedenfalls noch nicht nach 4 Stunden. Dies erklärt wohl das Ergebnis auf thermisch-analytischem Wege. Ferner ergibt sich, dass die Mischungsgrenze oberhalb 2 (im Gebiete $L_2 L_3$) schwächer steigend verläuft als bei L_1, L_3, denn der Versuch 6 liefert für 185° 5·8%. Dies weist schon an sich darauf hin, dass in der Nähe von 170° etwas Spezielles vor sich geht.

Vollständigkeitshalber wurde noch ein Versuch angestellt (10 Stunden bei 170°), wo mechanische innere Rührung angebracht wurde, während in den vorangehenden Versuchen nur dann und wann mit der Pipette gerührt wurde. 1·3534 g der gepulverten Substanz wurden mit 4·48 ccm Lauge titriert, was einen Gehalt von 2·7% ergibt, ganz in Übereinstimmung mit den Daten der Tabelle 4.

Vergleichen wir diese Ergebnisse mit den theoretischen Erörterungen im vorangehenden Abschnitt, so sehen wir durch einen Blick auf Fig. 1 der Tafel, dass wir uns nicht zu wundern haben über die geringe Ausdehnung des Gebietes zwischen den Punkten 1 und 2; dies bedeutet nichts anderes, als dass die Seite $Q_2 R_2$ des Dreieckes $P_2 Q_2$, R_2 sehr kurz ist, und diese Tatsache erklärt sich sofort, falls man überlegt, dass sie die Nodenkurve bildet des Entmischungsgebietes $S_\lambda S_\mu$ mit Zusatz von Benzoesäure, ein Gebiet, das bei diesen Temperaturen

nur sehr schmal sein kann. — In allen untersuchten Systemen fehlt es ja bei dieser Temperatur höchstwahrscheinlich gänzlich. Somit ist es natürlich, dass es in diesem speziellen System, wo es als Ausnahme noch vorhanden ist, sehr schmal ist.

Es bleibt nun noch die Mischgrenze zu untersuchen an der Seite der Benzoesäure. Hier ist zwar beim Punkte 3 (Fig. 2 der Tafel) ein Knick zu erwarten, aber es ist keineswegs von vornherein sicher, ob dieser sich nachweisen lässt, da ja der Richtungsunterschied zwischen den beiden sich schneidenden Ästen wohl ein ganz geringer sein könnte.

Um nun einen ersten Punkt dieser Mischgrenze aufzufinden, wurde die Schmelzkurve der Benzoesäure unter Zusatz von Schwefel untersucht. Die Versuche wurden im van Eykschen Apparat ausgeführt; die Temperaturen wurden auf einem mit einem Normalthermometer geeichten Anschützschen Thermometer abgelesen.

Zur grössern Sicherheit wurde der Schmelzpunkt der reinen Benzoesäure mittels des Normalthermometers direkt bestimmt, da ich ihn 0·3° höher fand, als in der Literatur angegeben wird. Meine Beobachtung stellte sich indes als richtig heraus. Da eine Spur Wasser den Schmelzpunkt sehr stark erniedrigt, und Beilstein als Reinigungsverfahren das Umkristallisieren aus Wasser angibt, so vermute ich, dass man bei den ältern Bestimmungen stets mit Präparaten gearbeitet hat, die noch eine Spur der Mutterlauge einschlossen. Ich bestimmte deshalb den Schmelzpunkt an der frisch sublimierten Substanz und fand 121·7°. — Eine geringe Spur Wasser setzte den Schmelzpunkt bereits um 0·2° herab.

Tabelle 5 enthält die betreffenden Zahlenwerte für die Schmelzkurve.

Tabelle 5.

Nr.	% Schwefel	Gefrierpunkt
1	0	121·7°
2	3·1	120·5
3	4·9	120·0
4	6·5	119·5
5	8·7	118·8
6	10·3	118·5
7	> 11	118·5

In der graphischen Darstellung (Fig. 5) liegen die Punkte 1, 3, 4 und 5 auf einer Geraden, während 2 ein wenig unterhalb derselben liegt. Der „Schmelzpunkt mit zwei Schichten" liegt bei 118·5°, ganz in Übereinstimmung mit den Resultaten, die an der Seite des Schwefels gefunden

wurden (vgl. Tabelle 1 und 2). Graphisch findet man die Zusammensetzung beim Schnittpunkt der Schmelzkurve und der Mischungsgrenze 9·6% Schwefel und 90·4% Benzoesäure. Bei diesen Versuchen zeigte sich eine unangenehme Eigenschaft der flüssigen Phase: der Schwefel mischt sich sehr schwer mit Benzoesäure. Infolgedessen liefern Temperaturzeitkurven beim Erhitzen ganz unbrauchbare Resultate. Die Anfangserstarrungspunkte wurden hier denn auch so bestimmt, dass die homogene Schmelze einige Zehntelgrade unterhalb des zu erwartenden Schmelzpunktes abgekühlt wurde und dann nach dem Einsäen eines Körnchens Benzoesäure die eintretende Maximaltemperatur, die stets lange konstant blieb, notiert wurde.

Fig. 5.

Dieser unbequemen Verzögerung musste Rechnung getragen werden bei der Bestimmung der Mischgrenze. — Sie war nämlich so stark, dass auch, wenn die Substanz 15° oberhalb des betreffenden Mischpunktes gehalten wurde, stundenlanges Rühren erforderlich war, ehe vollständige Mischung eintrat.

Dies beruht nicht in erster Linie darauf, dass für das Homogenwerden gerade das Gleichgewichtsverhältnis zwischen S_λ und S_μ erfordert wird. Das ergibt sich schon daraus, dass auch, wenn man erst die Temperatur während einiger Stunden konstant hält, und man dann zu rühren anfängt, die nämliche Erscheinung eintritt. Es scheint somit ein gewisser mechanischer Widerstand vorzuliegen, der sich der Mischung der Schwefeltropfen mit der umgebenden Benzoesäureschmelze widersetzt.

Tabelle 6 enthält die Bestimmungen der Mischgrenze, die in gewohnter Weise im van Eykschen Apparaten ausgeführt wurden, ganz wie beim Triphenylmethan [1]) beschrieben wurde.

Während man sämtliche Gemische zur Umgehung der Mischungsverzögerung während einiger Stunden etwas oberhalb des zu erwartenden Entmischungspunktes erhitzte, wurden dagegen diejenigen, deren Mischungspunkt oberhalb 170° lag, viel länger auf dieser Temperatur gehalten. Das Rohr war dabei stets mit einem Pfropfen verschlossen,

[1]) Zweite Abhandlung, S. 507 ff.

das von dem Thermometer durchsetzt wurde. Diese stärkere Sublimation liess sich dabei nicht beobachten. Danach glaubte ich, dass speziell in der Nähe von 170° die Genauigkeit von Bestimmungen, die nur einige Zehntelprozente auseinander liegen, illusorisch ist im Zusammenhang mit den unvermeidlichen Versuchsfehlern. Deshalb führte ich keine weitern Versuche in der unmittelbaren Nähe von 170° aus.

Tabelle 6.

Nr.	g Schwefel	g Benzoesäure	% S	Mischungs-temperatur
1*	0·297	2·286	11·5	125°
2*	0·401	2·286	14·9	150
3*	0·477	2·508	16·0	159
4*	0·667	3·247	17·0	167
5*	0·686	3·247	17·4	176
6*	0·722	3·284	18·0	195

In Fig. 5 findet man diese Ergebnisse zusammengestellt.

Betrachtet man die Lage der Punkte, so müssen wir feststellen, dass diese an sich das Vorhandensein eines Knickes nicht beweist, dass aber die Existenz eines solchen sehr gut möglich ist, dass somit diese Resultate sich völlig bei den vorangehenden anschliessen. Es liegen ja die Punkte 2*, 3* und 4* auf einer Kurve, die pro % Schwefelzusatz 8° ansteigt. Bei 170° [1]) lässt sich also die Zusammensetzung 17·4% vorhersagen. Von dort aus bis 18% ist die Steigung etwa 42° pro %; dieser Richtungsunterschied ist in völliger Übereinstimmung mit dem kleinen Knicke bei 170°, den die oben entwickelte Theorie fordert.

Nachtrag zu meiner ersten Abhandlung.

1. Seitdem meine erste Abhandlung über die dynamische Allotropie des Schwefels erschien, wurden einige Arbeiten über den nämlichen Gegenstand veröffentlicht, die hier erörtert werden sollen.

2. Die früher gegebene Literaturübersicht ist mit den nachstehend angeführten Titeln zu ergänzen [2]):

80. 1908. Wigand, Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 273.
81. „ Wigand, Verhandl. der Deutsch. physik. Gesellschaft [4] **10**, 495.
82. „ Quincke, Drud. Ann. **26**, 625.
83. „ Capelle, Bull. Soc. Chim. [4] **3**, 764.
84. „ Erdmann, Lieb. Ann. **362**, 133.
85. 1909. Wigand, Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 442.

[1]) Der Schnittpunkt der Kurve, die durch die Punkte 2*, 3* und 4* geht, mit der durch 5* und 6* gezogenen, liegt bei 169°. Dies ist bei diesen sehr steilen Kurven als eine sehr befriedigende Übereinstimmung zu betrachten.

[2]) Die Nummern schliessen bei der früher gegebenen Literaturübersicht an. Die folgenden Zitate beziehen sich auf die dortigen Nummern.

Zusatz zur historisch-kritischen Übersicht.

3. Wigand (80) versuchte, durch das Studium der Reaktionskinetik Einsicht in die Molekulargrösse von S_{μ} zu erhalten. Er bestimmte die Schmelzwärme des monoklinen Schwefels aufs neue und fand 10·4 Kal. Bringt man diese Zahl im Zusammenhang mit der von Smith und seinen Mitarbeitern gefundenen Schmelzpunktserniedrigung, so gelangt man zu dem Ergebnis, dass pro Molekül 6·90 Atome vorhanden sind. Diese Zahl weist indes doch eher auf 8 als auf 7 Atome pro Molekül hin. Wigand benutzte nun die ältern Untersuchungen von Schaum (61), der die Reaktion $S_{\lambda} \rightarrow S_{\mu}$ bei 121·4, 131·1 und 140° studiert hatte, indem er die Schmelzpunktserniedrigung als Zeitfunktion untersuchte. Wigand glaubt, einer intramolekularen Umwandlung gegenüber zu stehen, die vermutlich nach dem Schema:

$$(S_8)_{\lambda} \rightleftarrows (S_8)_{\mu}$$

verläuft. Aus der Gleichung für die Reaktionsisochore berechnete er die negative Umwandlungswärme dieses Vorganges.

Ich möchte hierzu bemerken, dass auch dieses Verfahren unrichtige Resultate liefert, wenn nicht reines S_{λ} auskristallisiert. Ausserdem aber scheint mir die Versuchsanordnung Schaums nicht dermassen einwandfrei, dass man seine Versuche als in höchster Instanz durchschlaggebend betrachten kann. Der Einfluss verschiedener Katalysatoren war zu jener Zeit noch nicht bekannt. M. E. hätte er sein Präparat jedesmal abschrecken müssen, kurz, die betreffende Untersuchung ist heute nicht mehr als up to date zu betrachten.

Diese Auffassung dürfte umso mehr berechtigt sein, als andere Versuche von Schaum, die in derselben Abhandlung beschrieben sind, sich im Widerspruch mit den jüngsten Erfahrungen auf diesem Gebiete befinden. Das Ergebnis der Versuche, die in der Tabelle auf S. 39 (bzw. S. 26 in Lieb. Ann.) beschrieben sind, ist im Widerspruch mit der Tatsache, dass der natürliche Schmelzpunkt bei 114·5° liegt.

4. In seiner letzten Abhandlung (85) hat Wigand auch untersucht, ob die molekulare Schmelzpunktserniedrigung, die ein Mass bildet für den Gleichgewichtsgehalt an S_{μ}, durch Belichtung eine Änderung erfährt. Tatsächlich scheint ein derartiger Einfluss vorzuliegen. Bei dem benutzten Verfahren ist der Einfluss nur gering (0·2°). In guter Übereinstimmung mit den Untersuchungen von Bancroft-Rankin (74) ergibt sich, dass der Vorgang:

$$S_{\lambda} \rightleftarrows S_{\mu}$$

ein umkehrbarer photochemischer Prozess ist.

In der genannten Abhandlung nimmt Wigand den Schmelzpunkt des monoklinen Schwefels zu 118·95° an, schon in (80), Seite 274, Anmerkung 1, wird ohne jeglichen Beweis festgestellt, dass der S_μ absolut unlöslich in CS_2 ist, dass die Spuren, die beim Abdampfen zurückbleiben, sich während des Extrahierens, also bei einer Temperatur $< 46^0$ gebildet hätten, oder auch infolge der Einwirkung des Lichtes. Jetzt aber nimmt Wigand an, dass sich beim Erhitzen auf 110—120° absolut kein amorpher Schwefel bildet. Als Beweis hierfür wird nun die völlige Löslichkeit des Präparates in CS_2 angeführt! Wo hier ein Zirkelschluss vorliegt, scheint es wohl richtig, den Schmelzpunkt von $S_{mon.}$ auf 119·25° (Smith c. s. I), als den genauesten Wert anzusehen.

Ferner sei hier darauf hingewiesen, dass, falls man in die van 't Hoffsche Formel die von Wigand gefundenen Werte der Schmelztemperatur und der Schmelzwärme des monoklinen Schwefels einsetzt[1]) (10·4 Kal., bzw. 118·95°) für den Tripelpunkt des rhombischen Schwefels 115·0° gefunden wird, was nicht stimmt[2]).

5. Dem Paragraphen 23 meiner ersten Abhandlung ist die Wigandsche Untersuchung (81) zuzufügen. Ein Einfluss des Lichtes auf das Leitvermögen des flüssigen Schwefels liess sich nicht nachweisen. Zu der Schlussfolgerung: „dass die elektrischen Leitfähigkeiten des löslichen und unlöslichen Schwefels keinen erheblichen Unterschied zeigen", möchte ich bemerken, dass vielleicht die aktinischen Strahlen ganz von der Oberflächenschicht absorbiert werden, und der Einfluss des Lichtes sich also auf diese äussere Schicht beschränkt (es wurde bei den betreffenden Versuchen nicht gerührt). Die gefundenen Veränderungen des Leitvermögens mit der Temperatur schreibt Wigand vorhandenen Verunreinigungen zu.

6. Gegen die Abhandlungen von Quincke (82) und Capelle (83), lässt sich anführen, dass dort kein Unterschied gemacht wird zwischen den verschiedenen Arten der Isomerie. Infolgedessen wird die Allotropie des $S_{mon.}$ und $S_{rh.}$ betrachtet als von derselben Art wie die des S_λ und S_μ, ungeachtet der Tatsache, dass es sich im ersten Falle um einen Fall der physikalischen (richtiger Phasen-)Isomerie handelt, im zweiten dagegen um eine dynamische Isomerie. Über das Wesen der letztgenannten sehe man meine erste Abhandlung; daraus ergibt sich ohne weiteres, dass Stabilitätsgrenzen, wie Quincke solche bei 300°

---

[1]) Vgl. meine erste Abhandlung, S. 551. Ich benutze diese Gelegenheit, um einen Druckfehler, der sich dort eingeschlichen hat, zu verbessern. Statt Umwandlungswärme$_{rh.}$—Umwandlungswärme$_{mon.}$ ist zu lesen: Umwandlungswärme$_{rh. \rightarrow mon.}$

[2]) Vgl. die Schlussbemerkungen dieser Abhandlung.

für S_γ und S_δ angibt (d. h. S_μ, bzw. eine andere Modifikation im geschmolzenen Schwefel) oder bei 160°[1]) zwischen S_γ und S_β (geschmolzener monokliner Schwefel) ohne Bedeutung sind. Gleiches gilt für die Ausführungen von Capelle, der die Stabilitätsgrenze von $S_{\lambda 1}$ und $S_{\lambda 2}$ auf 142° setzt, einfach weil er dort einen kleinen Knick in der Kapillaritätskurve beobachtet zu haben glaubt. Man übersieht häufig in derartigen Fällen, dass in einem Umwandlungspunkte nicht nur eine Diskontinuität in Eigenschaften, sondern auch die Koexistenz zweier Phasen eintritt. Da nun hiervon bei 142° nicht die Rede ist, sind die von Capelle gefundenen Knicke wohl Versuchsfehlern zuzuschreiben. Man vergleiche übrigens Pisati (42).

Quincke teilt mit, dass geschmolzener Schwefel keine homogene Flüssigkeit ist; er hat in dieser Richtung sehr ausführliche Versuche angestellt, hauptsächlich mikroskopische. Wie wichtig eine derartige Untersuchung nun auch sein möge, speziell in rein physikalischer Richtung, so hat sie meines Erachtens weniger Bedeutung für unsere physikalisch-chemischen Kenntnisse. Es entsteht die Frage, inwiefern hier tatsächlich Gleichgewichtszustände untersucht wurden, und inwiefern diesen mikroskopischen Ergebnissen ein mehr allgemeiner Wert beizumessen ist. Wenn sich auch in diesen mikroskopischen Präparaten eine Gallertstruktur beobachten lässt, im allgemeinen ist die Koexistenz von zwei Phasen bei 1 Atm. Druck bei einer Komponente nur bei einer Temperatur möglich. Es werde deshalb nur dasjenige erörtert, was direkt mit der dynamischen Allotropie des Schwefels zusammenhängt.

So kann ich mich nicht der Kritik gegen A. Smith (l. c. 642) anschliessen. Smith hat betreffs der Kapillarität genau dasselbe gesagt, was ich[2]) in Sachen der Viskosität über die Abhandlung von Rotinjanz (79) ausführen zu müssen glaubte. Die kapillare Steighöhe nimmt bei Temperaturerhöhung ab; infolge der wachsenden Menge S_μ aber nimmt sie zu, sagt Smith. Quincke verneint indessen, dass ein Präparat, das viel S_μ enthält, eine grössere Oberflächenspannung besitzt als eines mit geringem Gehalte bei derselben Temperatur. Er folgert dies aus dem Wert der Randwinkel bei aneinandergrenzenden Schwefel-

---

[1]) Diese Grenzen werden auf S. 206, 4 der Verhandlung Quinckes dem Umwandlungspunkte bei 96° vollständig an die Seite gestellt. Ausserdem wird dann die unrichtige Vorstellung gegeben, dass man von 96—160°, also auch oberhalb des Schmelzpunktes noch von monoklinem Schwefel (S_β) im Gegensatz zu rhombischem Schwefel (S_α) reden könnte.

[2]) Erste Abhandlung loc. cit. S. 519.

tropfen, die einen verschiedenen Gehalt von S_μ aufweisen. Hiergegen lassen sich die direkten und somit beweiskräftigern Beobachtungen Pisatis anführen, der kapillare Steighöhen mass und mit jungfräulichem, bzw. auf hohe Temperaturen erhitztem Schwefel arbeitete. Das erstgenannte Präparat weist bei fast allen Temperaturen eine geringere Steighöhe auf. Es folgen hier einige Zahlenwerte, die der Tabelle auf S. 339 der genannten Abhandlung Pisatis entnommen sind.

Temp.	Jungfräulicher Schwefel	Modifizierter Schwefel
125·6°	6·63 mm	7·84 mm
155·6	6·04 „	8·06 „
175·6	9·45 „	10·19 „ .

Ein Blick auf die Figur der betreffenden Abhandlung ist fast noch überzeugender. Man beachte dort auch das Verschwinden des Maximums.

Die Existenz einer weitern Schwefelmodifikation S_δ scheint mir theoretisch ungenügend begründet und experimentell ganz unbewiesen.

7. Auf ganz anderer Grundlage hat schliesslich noch Erdmann (84) auf die Existenz einer neuen Modifikation geschlossen. Er teilt mit, er habe Verbindungen des Schwefels hergestellt, die den Ozoniden von Harries ganz an die Seite zu stellen wären. Auf Grund hiervon schliesst er auf eine dem Ozon entsprechende S_3-Modifikation.

Irrtümlich glaubt er, den Abhandlungen Smith' (nur die ersten drei Arbeiten werden genannt) entnehmen zu dürfen, dass S_μ sich erst bei 160° zu bilden anfängt. Er betrachtet diese Temperatur als die niedrigste, bei der sich S_3 bildet, weil die genannten Synthesen erst beim Erhitzen oberhalb 160° gelingen. Auch ist er im Irrtum, wenn er glaubt, dass die Bildung von S_μ infolge der Gegenwart von SO_2 stattfindet[1]). Die von Smith und mir mitgeteilten Ergebnisse, die feststellen, dass es sich bei der S_λ—S_μ-Allotropie um ein bewegliches Gleichgewicht handelt, entziehen diesen Vermutungen Erdmanns ihren Ausgangspunkt. Es liegt denn auch meines Erachtens kein Grund vor, die Existenz einer derartigen speziellen Modifikation anzunehmen.

Übrigens ist das Gleichgewicht S_λ—S_μ dem zwischen O_2 und O_3 insofern vergleichbar, als es sich um die einzigen, bisher gut konstatierten Fälle dynamischer Allotropie handelt[2]). Es wird denn auch

---

[1]) Eine derartige verkehrte Auffassung liegt der nämlichen Folgerung von Quincke, loc. cit., S. 607 aus Malus Abhandlung zugrunde. Vgl. Smith III, S. 270 ff.

[2]) Über das Selen hoffe ich bald nähere Mitteilungen in dieser Richtung machen zu können.

wohl einfach dem energiereichern, im allgemeinen reaktionsfähigern S_μ zuzuschreiben sein, dass die Einwirkung des Schwefels auf organische Substanzen erst oberhalb 160°, wo eine relativ starke Zunahme des S_μ-Gehaltes eintritt, deutlich sichtbar wird. Nur für den einen der beiden „Fremdkörper“ (S. 166) bleibt somit die Analogie mit der sehr zweifelhaften dritten Sauerstoffmodifikation von Ladenburg und Lehmann (S. 167 ff. bei Erdmann) übrig; aber keine einzige experimentelle Tatsache spricht dafür. Die Strukturformeln von Erdmann (aber auch die von Wigand [84]) scheinen mir dann auch ohne irgendwelche wissenschaftliche Bedeutung.

Schlussbemerkungen.

In § 18 meiner ersten Abhandlung, sowie auf Seite 337 der vorliegenden Arbeit habe ich auf die Bedeutung der Frage hingewiesen, ob der aus der Schmelze kristallisierende Schwefel S_λ oder eine feste Lösung von S_λ mit S_μ ist. Da nun die mikroskopischen Untersuchungen gewisse Andeutungen dafür geben, dass Mischbarkeit im festen Zustande tatsächlich vorliegt, glaube ich, dass diese Frage sich definitiv beantworten liesse, indem man untersuchte, ob der Umwandlungspunkt $S_{rh.} — S_{mon.}$ von S_μ beeinflusst wird. Über derartige Versuche hoffe ich demnächst zu berichten. Die Untersuchungen von Gernez und diejenigen Duhems weisen auf ein positives Resultat hin.

Eine neue Bearbeitung der Frage, wo der betreffende Umwandlungspunkt liegt, scheint mir um so mehr von Bedeutung, da die Werte für den Schmelzpunkt des rhombischen, bzw. des monoklinen Schwefels nicht in Übereinstimmung sind mit der van 't Hoffschen Gleichung, falls man die Änderung der betreffenden Temperaturen durch die Gegenwart von S_μ in Rechnung zieht und dabei die von Reicher bestimmten Werte im Gleichgewichte $S_{rh.} — S_{mon.}$ berücksichtigt.

Zusammenfassung.

1. Es wurden theoretisch die prozessiven Isothermen eines pseudoternären Systems mit dreifacher Entmischung untersucht, und zwar erstens, falls sich das Gleichgewicht nicht einstellt, zweitens, wenn dies wohl der Fall ist.

2. Bei der Untersuchung des Systems Schwefel—Benzoesäure treten Erscheinungen auf, die sich nur durch die gegebene Theorie erklären lassen.

3. Es wurden in diesem System Schmelzkurven sowie die Misch-

grenzkurven ermittelt. Dabei ergab sich folgendes: Schmelzpunkt der Benzoesäure 121·7°; Dreiphasengleichgewicht Benzoesäure mit zwei Flüssigkeitsschichten 118·5°; Dreiphasengleichgewicht zwischen drei flüssigen Phasen (2·2 %; 2·8 %; 82·6 % Benzoesäure) bei 170°.

4. Als Zusatz zu meiner ersten Abhandlung wurde eine kritische Übersicht der neuern Publikationen über die dynamische Allotropie des Schwefels gegeben.

5. Es wurden neue Untersuchungen über den Einfluss des S_μ auf den Umwandlungspunkt $S_{rh.}$—$S_{mon.}$ in Aussicht gestellt.

Utrecht, im April 1909,
van 't Hofflaboratorium.

Die Zusammensetzung der Gase in sehr heissen Flammen.

Von

F. Haber und H. J. Hodsman.

(Aus dem Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der technischen Hochschule Karlsruhe.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 2. 4. 09.)

§ 1. Frühere Versuche.

Die Mitteilung von Haber und Le Rossignol[1]) gibt Kenntnis von Versuchen, bei denen Gasproben aus einer ruhig brennenden Kohlenoxydsauerstoffflamme abgesogen wurden. Die Flamme hatte einen ausgeprägten Innenkegel, welcher als eine stehende Explosion zu bezeichnen ist. Die Gasproben wurden im allgemeinen dicht über die Spitze dieses Kegels abgesogen. Es ergab sich dabei für das Verhältnis:

$$K_p = \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}\, p_{O_2}^{1/2}} \tag{1}$$

ein Wert von ungefähr 4·0, welcher sich von der Absaugegeschwindigkeit in erheblichem Umfange unabhängig erwies. Auch zeigte sich, dass an Flammenstellen, welche die glühenden Gase erst später erreichten, der Wert nur um den geringen Betrag verschieden war, welchen man aus einem kleinen Unterschied der Temperatur und dessen Einfluss auf das Gleichgewicht gut erklären konnte. Es bestand also Grund zu der Annahme, dass der analytisch ermittelte Wert von K in der Tat das in der Flamme bestehende Gleichgewicht der drei beteiligten Gase kennzeichnete. Der gefundene Wert der Gaszusammensetzung der mit Zuhilfenahme der Kenntnis des Gesamtdrucks der Rauchgase auf den Quotienten nach (1) führte, erlaubte nun die Berechnung der Flammentemperatur auf einem Wege, den wir den calorimetrischen nennen wollen, weil er sich ausschliesslich auf calorimetrisch gewinnbare Daten stützt. Dieser Weg bestand darin, dass die

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 181 (1909).

Verbrennungswärme (68000 g-Kal.) von 1 Mol *CO* jener Masse der bei gewöhnlicher Temperatur befindlichen Rauchgase mitgeteilt gedacht wurde, welche nach der Analyse 1 Mol ($CO + CO_2$) enthielt. Die Temperatur, welche die Gase dadurch erreichten, folgte aus der mitgeteilten Wärme von 68000 g-Kal. und den Werten ihrer mittlern spez. Wärmen bei konstantem Druck. Für letztere wurden die Daten von Langen[1]) benutzt. Die so berechnete Temperatur konnte nun kontrolliert werden, indem man mittels derselben Werte der spez. Wärmen die Gleichgewichtskonstante der Kohlensäuredissociation von bekannten Werten bei niedriger Temperatur auf hohe Temperaturen extrapolierte und zusah, welcher Temperatur der aus der gefundenen Gaszusammensetzung abgeleitete Wert der Konstante entsprach. Wir wollen dies die thermodynamische Bestimmung nennen. Diese beiden Methoden lieferten nicht denselben Wert für die Temperatur. Vielmehr ergab sich nach der calorimetrischen Rechnung der Wert von ungefähr 2780° und nach der thermodynamischen der Wert von 2650°. Die calorimetrische Rechnung ergibt der Natur der Sache nach einen obern Grenzwert, weil sie die Verluste durch Leitung und Strahlung der Flamme vernachlässigt. Immerhin erschien der Unterschied bei näherer Erörterung verhältnismässig erheblich. Es wurde bemerkt, dass die Differenz sich verkleinert, bzw. verschwindet, wenn man annimmt, dass die spez. Wärme der Kohlensäure mit der Temperatur rascher steigt als nach dem Langenschen Ausdrucke. Da man aber nach unserer sonstigen Kenntnis eher ein langsameres als ein rascheres Anwachsen der spez. Wärme der Kohlensäure mit der Temperatur vermuten sollte, so wurde erwogen, dass die Bildung endothermer Produkte aus (Kohlenoxyd oder aus) Sauerstoff ebenfalls zur Erklärung herangezogen werden könnte. Die Bildung solcher endothermer Produkte, die bei der hohen Temperatur ihr Stabilitätsgebiet haben, bewirkt auf alle Fälle, dass die erreichte Temperatur niedriger ist, als die calorimetrisch berechnete. Der Einfluss auf die thermodynamische Temperaturbestimmung ist verwickelter. Was zunächst das Gleichgewicht bei der hohen Temperatur anlangt, so ist klar, dass derjenige Anteil des (Kohlenoxydes bzw. des) Sauerstoffs, welcher keiner endothermen Verwandlung verfällt, in Verbindung mit der Kohlensäure die Gleichgewichtskonstante gemäss Formel (1) liefern muss. Da nun der Partialdruck des (Kohlenoxydes, bzw. des) Sauerstoffes durch die Umwandlung eines Bruchteils in das endotherme Produkt herabgesetzt ist, so wird die Konstante etwas grösser, und die zugehörige thermodynamische Temperatur etwas niedriger. In-

[1]) Forschungsarbeiten auf dem Gebiete des Ingenieurwesens Heft 8, Berlin 1903.

dessen ist diese Erniedrigung klein, solange das endotherme Produkt nur wenige Prozente (des Kohlenoxyds oder) des Sauerstoffs umwandelt. Die Schwierigkeit entsteht nun dadurch, dass wir in den abgesogenen Proben die Gase nicht mehr so finden, wie sie bei der hohen Temperatur zusammengesetzt waren, sondern dass das endotherme Produkt auf dem Abkühlungswege verschwindet, ohne dass wir angeben könnten, ob es durch Rückbildung in die Ausgangsstoffe oder unter Erzeugung von Kohlensäure verbraucht wird. Werden die Ausgangsstoffe zurückgebildet, so erscheinen in der abgesogenen Gasprobe Kohlenoxyd und Sauerstoff zu gross, Kohlensäure verhältnismässig zu klein, und die aus der Zusammensetzung der Probe berechnete Konstante nach (1) besitzt einen niedrigern Wert und entspricht einer höhern Temperatur, als wenn wir sie aus den wahren Gehalten an Kohlenoxyd, Sauerstoff und Kohlensäure in der Flamme ableiten würden. Wenn aber das Verschwinden des endothermen Produktes, unter dem wir vorzugsweise Ozon, Sauerstoffatome und Sauerstoffionen[1]) denken wollen, sich in der Art vollzieht, dass Kohlenoxyd mit diesem Produkt Kohlensäure liefert, so wird in dem Ausdruck nach Formel (1) der Zähler grösser und der Nenner kleiner, und wir folgern einen grössern Wert der Konstante und eine niedrigere thermodynamische Temperatur als den wirklichen Werten entspricht. Diese Überlegung fusst auf dem Umstande, dass die Reaktion zwischen molekularem Sauerstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure sich beim raschen Absaugen leicht so lähmen lässt, dass wir den Gleichgewichtszustand, wie er der Temperatur von 2600° entspricht, festhalten, während endotherme Veränderungsprodukte des Sauerstoffs erfahrungsgemäss beim Abschrecken nicht leicht stabilisiert werden. Theoretisch lässt sich nicht voraussehen, ob die endothermen Produkte unter Rückbildung oder unter Entstehung von Kohlensäure verschwinden. Zwar ist ohne weiteres ersichtlich, dass im zweiten Falle der Verlust an freier Energie grösser ist, aber dieser Umstand erlaubt uns nicht, über die verhältnismässige Geschwindigkeit der beiden im Wettbewerb stehenden Veränderungen etwas anzugeben. Dieser Sachverhalt hat zunächst Anlass gegeben, die im § 2 geschilderten neuen Versuche mit Kohlenoxyd-Sauerstoffflammen auszuführen, bei denen angestrebt wurde, durch die Veränderung des Mischungsverhältnisses von Kohlenoxyd

---

[1]) Wir wollen nachdrücklich darauf hinweisen, dass wir zwar den Gasionen für das Zustandekommen der Vorgänge in Flammen und an weissglühenden Flächen die grösste Bedeutung beilegen, dass wir aber darum nicht etwa an eine erhebliche Ionendichte glauben. Wenn die Anzahl der Ionen irgendwo im ccm 10^{13} beträgt, so ist das bereits ein sehr hoher Wert.

und Sauerstoff bei der Verbrennung über Natur und Entstehungsbedingungen des endothermen Produktes etwas bessere Kenntnis zu gewinnen. Eine vollständigere Aufklärung ist nicht wohl möglich ohne anderweitige Feststellung der elektrischen und der thermischen Eigenschaften der Flamme, welche den Gegenstand einer besondern Untersuchung bilden soll.

§ 2. Versuche mit der Kohlenoxydknallgasflamme.

Die allgemeine Anordnung der Versuche wird keiner besondern Beschreibung bedürfen, da sie mit derjenigen übereinstimmte, welche Haber und Le Rossignol beschrieben haben. Nur zwei Punkte bedürfen der besondern Hervorhebung. Haber und Le Rossignol geben die genaue Darstellung eines Silberapparates, mit welchem die Gasprobe aus der Flamme gezogen wurde. Der Hauptteil dieses Silberapparates war ein sehr enges Rohr von 10 cm Länge, welches mit einem Wassermantel umgeben war. Beim Durchsaugen der Flammengase durch dieses Rohr fand eine sehr rasche Abkühlung derselben statt. Um die Abkühlungsgeschwindigkeit noch weiter zu treiben, wurde diese Anordnung ein wenig verändert. Es wurde nämlich statt eines Kanals von gleichmässiger Weite ein solcher gewählt, der im vordersten Teil auf 1 cm Länge enger und dafür in dem hintern Teile etwas weiter war. Die durchgehende Gasmasse war bei beiden Apparaten bei dahintergelegtem Vakuum nahezu dieselbe. Aber in dem engen Querschnitt des vordern Stückes unserer neuen Kapillare war die Geschwindigkeit grösser, und die Gelegenheit zur Berührung zwischen heissem Gas und Wand vermehrt. Die Abschreckung musste also noch rascher erfolgen. Ein Unterschied in der Wirkung beider Kapillaren wurde bei den Kohlenoxydsauerstoffflammen nicht wahrgenommen. Dieses Resultat steht im Einklang mit der von Haber und Le Rossignol mitgeteilten Beobachtung, dass eine wesentliche Verlangsamung des Absaugens erforderlich ist, ehe die abgesogene Gasprobe bei der Berechnung nach Formel (1) eine höhere Konstante ergibt. Wir haben uns die Frage vorgelegt, ob nicht eine andere Deutung ebenfalls möglich ist. Man könnte sich vorstellen, dass die Abschreckung bereits vor dem Eintritte in die Kapillare an der Frontfläche des gekühlten Silberkegels geschieht, den wir in die Flamme bringen. In diesem Falle wäre naturgemäss gleichgültig, ob man dem innern Rohr des Apparates, wie bei der frühern Kapillare 0·15 mm oder wie bei unserer neuen Konstruktion ca. 0·1 mm Durchmesser gibt. Die im § 5 geschilderten Versuche mit der Wasserstoffknallgasflamme kenn-

zeichnen diese Vermutung als unbegründet, die auf Grund einer andern Überlegung auch von Haus aus unwahrscheinlich erschien. Selbst wenn man den gewaltigen Unterschied der Flammentemperatur gegen die Zimmertemperatur vernachlässigt und die Rauchgase mit gewöhnlicher Temperatur in Rechnung stellt, berechnet sich nämlich aus dem Volumen der pro Zeiteinheit abgesogenen Gase eine durchschnittliche Geschwindigkeit derselben in dem engen Stücke unserer neuen Kapillare von 400 m pro Sekunde. Eine Gasbewegung von dieser Geschwindigkeit bewirkt aber sicherlich, dass eine feine Spitze brennenden Gases wie eine Nadel in die Mündung der Kapillare eindringt. Man gewinnt diese Vorstellung, indem man die Erscheinung betrachtet, welche an einem gleichartigen Apparate mit etwas weiterer Kapillare eintritt, wenn man die Kapillare zur positiven Elektrode eines Lichtbogens in Luft macht, dessen negative Elektrode z. B. durch ein glühendes, mit Kalk bedecktes Iridiumblech gebildet wird. Ein solcher Gleichstrombogen von wenigen mm Länge ist auf Veranlassung und unter Leitung von F. Haber, um anderer Interessen willen, in einer gleichzeitigen Arbeit von G. Morden[1]) studiert worden. Saugt man dabei die Luft kräftig durch die Anode, so sieht man die Bogengase nadelförmig in die Kapillare eintreten. Das durch den Ionenstoss bedingte Leuchten erlaubt in diesem Falle die Beobachtung mit dem Auge, die bei den Flammen nicht möglich ist. Unbeschadet dieser Betrachtung ist zuzugeben, dass das in die Kapillare eindringende Gas bereits eine Abkühlung erfahren haben mag, wenn es in die Höhlung der Kapillare eintritt.

Die Bereitung des Kohlenoxydes aus Ameisensäure und Schwefelsäure, die Aufspeicherung desselben in einem grossen kupfernen Gasometer mit Wasserabsperrung und die Verwendung käuflichen Sauerstoffs aus Stahlflaschen wurde bei der ersten Versuchsreihe, ebenso wie bei den von Haber und Le Rossignol beschriebenen Versuchen ausgeführt. Das analytische Verfahren war bei dieser Versuchsreihe, wie bei den spätern, gleichfalls dasselbe. Auch wurde derselbe Brenner benutzt. Dennoch ergaben die Resultate eine Verschiedenheit. Wir stellen die Ergebnisse in der folgenden Tabelle 1 zusammen. Die zugefügte Konstante ist nach dem Ausdrucke (1) unter der Näherungsannahme berechnet, dass der Gesamtdruck der Rauchgase stets eine Atmosphäre betrug. Es sind also die durch die barometrischen Tagesschwankungen bedingten Druckverschiedenheiten vernachlässigt, und es ist auch der Umstand unbe-

[1]) Dissertation, Karlsruhe (1909). Verkürzt mitgeteilt in Transactions American Electrochemical Society 14, 113 (1908).

rücksichtigt gelassen, dass der mittlere Druck in Karlsruhe nicht genau gleich 1 Atmosphäre ist, sondern 751 mm beträgt. Diese Versuchsschwankungen üben auf den Wert der Konstante nur einen äusserst geringfügigen Einfluss aus.

Tabelle 1.

Nr.	Anfangsgas CO/O_2	Pronzente CO_2	CO	O_2	N_2	K
1	**3·2**	43·9	46·9	6·5	2·7	**3·67**
2	**3·1**	45·0	46·7	7·1	1·2	**3·62**
3	2·9	46·5	43·9	7·6	2·0	3·85
4	2·9	46·6	43·6	8·2	1·6	3·74
5	2·8	46·5	43·6	8·8	1·1	**3·59**
6	2·7	45·5	41·6	9·6	3·3	3·54
7	2·7	48·5	40·9	9·0	1·6	3·95
8	2·6	47·5	40·3	10·6	1·6	3·62
9	2·5	46·1	40·0	11·3	2·6	3·42
10	**2·3**	47·5	37·1	13·6	1·8	**3·48**

Das Verhältnis Kohlensäure zu Sauerstoff im Anfangsgas ist aus der Zusammensetzung des Endgases nach dem wohl ohne weiteres verständlichen Ausdrucke

$$\left(\frac{CO}{O_2}\right)\text{Anfangsgas} = \left(\frac{CO_2 + CO}{0·5\ CO_2 + O_2}\right)\text{Endgas}$$

berechnet. Diejenigen Versuche, bei welchen die Werte für K und für CO/O_2 fett gedruckt sind, wurden mit dem neuen Silberapparat, die andern mit den ältern ausgeführt. Um das Ergebnis der Versuche mit den Resultaten zu vergleichen, die Haber und Le Rossignol angegeben haben, mögen für die letztern der Wert CO/O_2 im Anfangsgas und der Wert der Konstante ebenfalls zusammengestellt werden. Die Nummern beziehen sich auf die Versuchsnumerierung in der Mitteilung von Haber und Le Rossignol.

Nr.	1	3	4	5	6	8	9
Anfangsgas CO/O_2	2·1	2·3	2·3	2·3	2·2	1·9	1.9
K	4·4	4·0	4·0	4·4	4·35	3.9	4.45

Dabei sind nur diejenigen Versuche berücksichtigt, bei welchen die Gasabnahme ebenso wie bei den hier beschriebenen Versuchen dicht über der Spitze des Explosionskegels stattfand. Man sieht alsbald, dass alle Versuche der Tabelle 1 mit grösserem Überschuss an Kohlenoxyd angestellt sind, und dass sie etwas kleinere Konstanten ergeben. Da aber der kleinern Konstanten bei der thermodynamischen Berechnung die höhere Temperatur entspricht, so entsteht das auffal-

lende Resultat, dass mit der Entfernung von dem theoretischen Verhältnisse $CO/O_2 = 2$ die Temperatur nach der thermodynamischen Berechnung nicht fällt, sondern ein wenig steigt, während man vielmehr erwarten sollte, dass sie wegen des Gehaltes an überschüssigem Kohlenoxyd, welches mit erwärmt werden muss, kleiner wird. In diesem Ergebnis war ein Hinweis darauf gelegt, dass sich ein endothermes Umwandlungsprodukt des Sauerstoffs bildet. Eine unverkennbare Unregelmässigkeit in den Werten der Konstanten, welche man sowohl in der Tabelle 1 als in der Zusammenstellung der Daten nach Haber und Le Rossignol erkennt, gab Veranlassung, die Versuchsreihe später noch einmal mit einer Veränderung zu wiederholen. Es wurde nämlich statt des feuchten Kohlenoxyds fast vollkommen trockenes verwendet, welches dadurch erhalten wurde, dass das Gas nicht in dem Gasometer mit Wasserabsperrung gesammelt, sondern in einen Luftballon von 6 cbm Inhalt geleitet und aus diesem mit Hilfe eines Torpedobootkompressors in Stahlflaschen bis zu einem Drucke von 200 Atmosphären eingefüllt wurde. Bei der Kompression auf diesen hohen Druck nimmt die relative Masse des Wasserdampfes[1]), bezogen auf die Masse des Kohlenoxydes, naturgemäss so ausserordentlich ab, dass das später mit gewöhnlichem Druck aus der Stahlflasche abgenommene Kohlenoxyd als praktisch trocken bezeichnet werden darf. Der Sauerstoff war stets praktisch trocken, da er immer aus Stahlflaschen genommen wurde. Ganz trockenes Kohlenoxyd und ganz trockener Sauerstoff sind bekanntlich nicht verbrennbar. Der sehr geringe Wassergehalt, den unsere Gase behielten, erlaubte indessen, die Flamme in ruhigem Brennen zu erhalten. Bemerkenswert war die durch die Ab-

Tabelle 2.

Nr.	Anfangsgas CO/O_2	Prozente					kalorimetrische Temp.	thermodynamische Temp.
		CO_2	CO	O_2	N_2	K		
11	1·56	48·05	25·5	23·2	3·25	3·90	2735°	2660°
12	1·92	48·6	31·2	17·2	3·0	3·74	2750	2670
13	2·08	49·2	33·4	15·0	2·4	3·79	2770	2665
14	2·36	47·7	38·1	12·4	1·8	3·54	2725	2685
15	2·49	47·4	39·0	11·0	2·6	3·66	2715	2680
16	2·67	47·6	40·1	9·05	3·25	3·94	2720	2655
17	2·82	44·5	43·0	9·25	3·25	3·41	2625	2700
18	3·12	47·1	44·7	5·8	2·4	4·36	2705	2630
19	3·33	44·1	47·2	5·3	3·4	4·06	2610	2650
20	3·67	41·6	51·8	4·6	2·0	3·75	2530	2670

[1]) Das kondensierte Wasser wird mit dem Einspritzwasser des Kompressors in einem Wasserabscheider entfernt, den das Hochdruckgas vor dem Eintritt in die Stahlflaschen passiert.

nahme des Wassergehaltes hervorgebrachte Veränderung der Flamme. Dieselbe bestand vornehmlich in der Ausbildung eines längern Explosionskegels; die Höhe des Kegels war mindestens um die Hälfte grösser. Die bei im übrigen gleichartiger Arbeitsweise unter Benutzung derselben Versuchsanordnung erhaltenen Resultate sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Alle Versuche der Tabelle 2 sind mit Benutzung des neuen Silberapparates gemacht. Bei Betrachtung der zweiten Spalte, in welcher das Verhältnis Kohlenoxyd zu Sauerstoff im Anfangsgase für die Versuche 11 — 20 mitgeteilt ist, sieht man, dass in dieser Versuchsreihe das Mischungsverhältnis in weitern Grenzen variiert als bei den Versuchen von Haber und Le Rossignol und bei den in Tabelle 1 hier mitgeteilten Experimenten zusammengenommen. Die Konstanten liegen, wie man weiter bemerkt, zwischen den Werten 4·36 und 3·41. Aber wenn man von dem Versuche 18 absieht, der aus der Reihe herausfällt, wie man durch Betrachtung der kalorimetrischen Temperaturen erkennt, so findet man, dass die Konstanten im allgemeinen etwas kleiner sind, als sie Haber und Le Rossignol gefunden haben. Die aus dem Vergleiche unserer ersten Versuchsreihe mit den Daten von Haber und Le Rossignol abgeleitete Folgerung, dass die Konstanten mit zunehmendem Kohlenoxydüberschusse kleiner statt, wie erwartet, grösser werden, bedarf also für den Fall trockener Gase einer Modifikation. Wir finden, dass die Gleichgewichtskonstante, von unregelmässigen kleinen Schwankungen abgesehen, dieselbe bleibt, wenn wir von einem Anfangsgase, in dem Sauerstoffüberschuss besteht ($CO/O_2 = 1{\cdot}56$, d. h. 10 % Sauerstoffüberschuss), zu einem solchen mit grossem Kohlenoxydüberschuss ($CO/O_2 = 3{\cdot}67$, d. h. 56 % Kohlenoxydüberschuss) übergehen. Die Temperatur nach der kalorimetrischen Rechnung ändert sich dabei erheblich, indem sie für das theoretische Gemisch aus zwei Teilen Kohlenoxyd und einem Teil Sauerstoff, wie man aus den mitgeteilten Daten entnimmt, um 240° höher herauskommt, als für das mit Kohlenoxyd am stärksten verdünnte Gas. Die kalorimetrischen Temperaturen, die in der Tabelle 2 angegeben sind, lesen wir ebenso wie die thermodynamischen aus einer graphischen Darstellung [Fig. 1][1]) ab, welche

[1]) In der Figur ist ein leicht erkennbarer Druckfehler zu verbessern. Es sind nämlich die auf der Ordinatenachse aufgetragenen Werte der Konstanten nach Formel (1) berechnet, während die mit reproduzierte Bezeichnung im Nenner p_{O_2} statt $p_{O_2}^{1/2}$ aufweist. Die links unten ansetzende Kurve gehört zu den links auf der Ordinatenachse aufgetragenen Werten, die rechts unten beginnende Kurve zu den entsprechenden rechts unten.

beigefügt ist. In dieser graphischen Darstellung ist die Gleichgewichtskonstante unter 1 Atm. Druck berechnet nach den von Haber und Le Rossignol mitgeteilten Grundlagen als Funktion der Temperatur

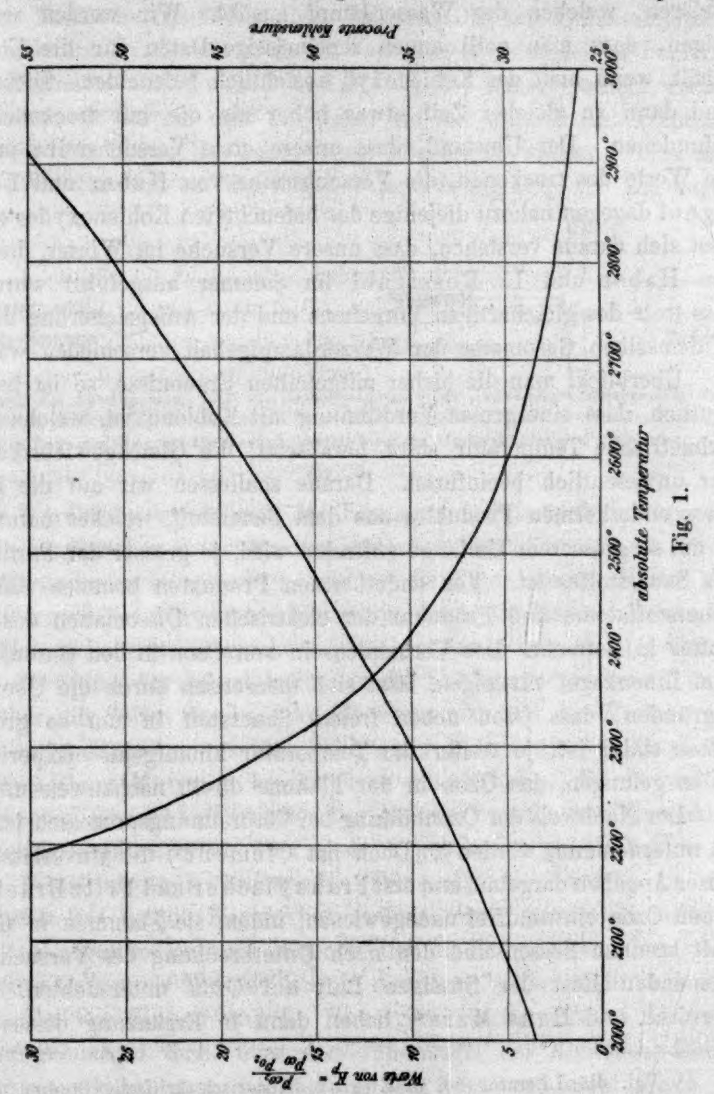


Fig. 1.

dargestellt. Ferner sind mit Hilfe derselben kalorischen Grössen diejenigen Gehalte an Kohlensäure berechnet, welche nach der kalorimetrischen Ableitung der Temperatur auf die graphisch zugeordneten Temperaturwerte führen. Die Unregelmässigkeit, welche sich in den

Werten der Konstante zeigt, und die Verschiedenheit, welche die von Haber und Le Rossignol mitgeteilten Versuchsresultate gegen die hier angegebenen aufweisen, lässt sich gemeinsam aus dem Einflusse erklären, welchen der Wasserdampf ausübt. Wir werden weiterhin zeigen, dass man vollkommen regelmässige Daten für die Konstante erhält, wenn man das Kohlenoxyd absichtlich befeuchtet. Diese Daten sind dann zu gleicher Zeit etwas höher als die mit trockenem Gase gefundenen. Der Umstand, dass unsere erste Versuchsreihe praktisch die Werte des trockenen, die Versuchsreihe von Haber und Le Rossignol dagegen nahezu diejenige des befeuchteten Kohlenoxydes ergaben, lässt sich daraus verstehen, dass unsere Versuche im Winter, diejenigen von Haber und Le Rossignol im Sommer ausgeführt wurden, so dass trotz des gleichartigen Vorgehens und der Aufspeicherung der Gase in demselben Gasometer der Wasserdampfgehalt verschieden war.

Überblickt man die bisher mitgeteilten Ergebnisse, so ist jedenfalls deutlich, dass eine grosse Verdünnung mit Kohlenoxyd, welche die kalorimetrische Temperatur stark herabsetzt, die Gleichgewichtskonstante nur unwesentlich beeinflusst. Daraus schliessen wir auf die Bildung eines endothermen Produktes aus dem Sauerstoff, welches naturgemäss in um so grösserem Umfange auftreten wird, je grösser der Partialdruck des Sauerstoffes ist. Von endothermen Produkten kommen nur Ozon, Sauerstoffatome und Produkte der elektrischen Dissociation des Sauerstoffes in Betracht. Das Vorhandensein von Ozon in den Gasen, welche dem Innenkegel entsteigen, lässt sich theoretisch durch die Überlegung begründen, dass Ozon neben freiem Sauerstoff in um so grösserem Masse stabil ist, je weiter die Temperatur hinaufgeht. Experimentell ist es gelungen, das Ozon in der Flamme direkt nachzuweisen.

Der Nachweis der Ozonbildung bei Verbrennungsprozessen ist früher oft unternommen worden[1]). Doch hat Clement[2]) die Unverlässlichkeit dieser Angaben dargetan, und erst Franz Fischer und Fritz Braehmer[3]) haben Ozon einwandfrei nachgewiesen, indem sie Flammen in flüssiger Luft brennen liessen und den nach Unterbrechung des Versuches verbleibenden Rest der flüssigen Luft auf Ozon untersuchten. Franz Fischer und Hans Marx[4]) haben dann in Ergänzung dieses Nach-

---

[1]) Vgl. die Literatur bei C. Engler, Historisch kritische Studien über das Ozon, Halle 1879 (Separatabdruck aus Leopoldina, Organ der Kaiserlich Leopoldinisch-Carolinischen deutschen Akademie, Heft 15).

[2]) Ann. d. Physik (4) **14**, 334 (1904). [3]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 940 (1906).

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2557, 2757, 3631 (1906); **40**, 443, 111 (1907); ferner Fischer und Ringe, ebenda **41**, 945 (1908).

weises gezeigt, dass ein heftiger Sauerstoffstrom, welcher senkrecht zur Achse einer Wasserstoffflamme gegen diese geblasen wird, ozonhaltig aus der Flamme hervorgeht. Fischer und seine Mitarbeiter bedienten sich zum Nachweis des Ozons eines Papieres, das mit Tetramethylparaparadiamidodiphenylmethan getränkt war. Mit Hilfe desselben Papieres, dessen Verhalten von Arnold und Mentzel[1]) näher studiert worden ist, konnten wir dartun, dass die Gase, die mit unserer Silberkapillare dicht über der Spitze des Innenkegels abgesogen wurden, Ozon enthalten. Wir verwendeten die folgende Anordnung (Fig. 2). Die kugel-



Am Ausgang des Silberapparates sitzt ein angeschweisstes Stück dickwandigen Silberkapillarrohres, welches sich in die Mündung des Glasrohres, das passend verjüngt ist, Metall an Glas einschiebt. Am linken Ende der Figur ist die Kautschukverbindung zur Wasserstrahlpumpe angedeutet.

Fig. 2.

förmige Vertiefung wurde mit der Lösung von Tetramethylparaparadiamidodiphenylmethan in verdünnter Essigsäure beschickt und ein Streifchen Filtrierpapier so eingelegt, wie es die Figur zeigt. Hinter den Apparat wurde die Wasserstrahlpumpe gehängt, die Flamme wurde mit einem kleinen Sauerstoffüberschuss (CO/O_2 etwas kleiner als 2) gebrannt. Wurde die Spitze der Silberkapillare in die Kohlenoxydsauerstoffflamme dicht über der Spitze des Innenkegels eingesenkt und die Wasserstrahlpumpe voll betätigt, so erschien nach einer Minute die von Carl Arnold und Curt Mentzel beschriebene Blaufärbung, die in weitern fünf Minuten sehr lebhaft wurde. Der gleiche Versuch mit Einsenkung der Kapillarenspitze dicht über dem Kegel einer gewöhnlichen mit hohem Primärluftgehalt brennenden Bunsenflamme, welche in dem Raum zwischen beiden Kegeln bekanntlich keinen Sauerstoff aufweist, lieferte ein negatives Resultat. Ebenso blieb die Färbung aus, als gewöhnliche kalte Luft sechs Minuten lang in derselben Weise hindurchgesogen wurde. Die von Haber und Le Rossignol nachgewiesene Abwesenheit von Stickoxyd dicht über dem Innenkegel der Kohlenoxydsauerstoffflamme erklärt, dass die Färbung rein blau und nicht durch die gelbgrüne Stickstoffdioxydreaktion verdeckt war. Auf der andern Seite erhielten wir, wenn wir die Silberkapillare nicht dicht über der Spitze des Innenkegels, sondern etwa 1 cm darüber einhingen, bereits die

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1324 (1902).

gelblichgrüne Reaktion auf nitrose Produkte, die momentan eintrat, wenn wir den Flammensaum als Abnahmestelle der Gase wählten. Die Tatsache, dass wir dicht über der Spitze des Innenkegels Ozon, in weiterm Abstand aber nitrose Produkte finden, belehrt uns, dass der erhebliche Unterschied in der Bildungsgeschwindigkeit von Stickoxyd und Ozon, den Franz Fischer und Hans Marx bei einer tiefern Temperatur dargetan haben, auch bei 2600° noch besteht. Das Vorhandensein einer elektrischen Dissociation in der Kohlenoxydsauerstoffflamme ist nach allgemeiner an Flammen gesammelter Erfahrung keinem Zweifel unterworfen. Zur Bestätigung im vorliegenden Falle wurden zwei hohle Nernststifte verwendet. In jeden war ein Platindraht eingeschoben, der hinten herausragte, und dessen herausragender Teil an eine Nickelzuleitung gelötet war. Die Lötstelle wurde durch Asbest vor der Flammenhitze geschützt. Die beiden Stifte wurden so aufgestellt, dass sie in derselben Horizontallinie sich befanden und ihre Spitzen gegeneinander kehrten. Brannte die Flamme so, dass die Spitzen wenige Millimeter oberhalb des Innenkegels sich befanden und 2—3 mm Abstand besassen, so wurde schon mit 2 Volt Spannung ein Ausschlag an einem Galvanometer bemerkt, dessen Empfindlichkeit $2{\cdot}6 \,.\, 10^{-7}$ Amp. zu erkennen erlaubte. Ob diese Leitfähigkeit vom Sauerstoff oder einem andern Flammenbestandteil herrührt, unterliegt noch der Prüfung. Zu quantitativen Feststellungen sind wir bisher weder hinsichtlich des Ozongehaltes, noch hinsichtlich der Ionisation gelangt.

Für die Anwesenheit atomistischen Sauerstoffes besitzen wir bisher kein analytisches Kennzeichen.

Wasserstoffsuperoxyd kommt bei den mitgeteilten Versuchen, insbesondere bei denen der Tabelle 2, wegen des sehr kleinen Feuchtigkeitsgehaltes des Gases nicht in Betracht. Besonders auffällig ist, dass nach den Daten der Tabelle bei grossem Kohlenoxydüberschuss die kalorimetrische Temperatur unter die thermodynamische fällt. Dies zeigt, dass entweder bei dem grossen Kohlenoxydüberschuss das Gleichgewicht an der Abnahmestelle der Gase noch nicht erreicht war, oder dass die benutzten spez. Wärmen nicht nahe genug der Wahrheit entsprechen. Durch die Versuche des nächsten Abschnittes werden wir sowohl hinsichtlich der einen als auch hinsichtlich der andern Erklärungsmöglichkeit etwas weiter geführt. Eine genauere Untersuchung der Verhältnisse bei der Verbrennung fast trockenen Kohlenoxydes haben wir nicht für angezeigt gehalten, weil die Schwankungen, die mit kleinen Veränderungen des Wasserdampfgehaltes verknüpft sind, der Ermittlung völlig scharfer Resultate zu sehr im Wege stehen.

Schliesslich sei angemerkt, dass bei den Versuchen der Tabelle 2 die Flamme durch einen Gehalt des Kohlenoxydes an Eisencarbonyl gelblich gefärbt wird[1]. Ein kleiner Gehalt an Eisencarbonyl bildet sich leicht bei längerem Stehen hochkomprimierten Kohlenoxydes in Stahlflaschen. Für die hier untersuchten Verhältninisse war derselbe, wie der Vergleich mit den von Haber und Le Rossignol mitgeteilten Versuchen der Tabelle 1 lehrt, bei denen die Gase völlig eisencarbonylfrei waren, ohne Belang.

Wir haben daran gedacht, die Temperaturfunktion des Ozongleichgewichtes zur Berechnung des Ozongehaltes in unsern Gasen zu benutzen und an der Hand dieser Berechnung festzustellen, ob die thermischen Gleichgewichtsgehalte an Ozon ausreichen, um den Gang unserer zuvor mitgeteilten gasanalytischen Daten zu erklären. Die Temperaturfunktion des thermischen Ozongleichgewichtes ist unlängst von Stephan Jahn[2] in einer vortrefflichen Abhandlung diskutiert worden. Jahn hat unsere Kenntnis von der Wärmetönung der Ozonbildung verbessert und einen sichern Mindestwert für das Ozonpotential festgestellt, der eine ganz andere Lage hat, als man früher annahm. Um einen Maximalwert für das Ozonpotential zu erhalten, hat er sich genötigt gesehen, ältere qualitative Angaben über Ozonbildung bei der Einwirkung von Säure auf Superoxyde und dazu gehörige Potentialmessungen zu benutzen, die sicherlich in seinem Sinne gedeutet werden können, aber schwerlich unbedingt so gedeutet werden müssen. Sein Resultat fasst er in eine Gleichung, die wir schreiben wollen:

$$\log \frac{p_{O_3}^2}{p_{O_2}^3} = -\frac{15000}{T} - 1{\cdot}76 \log T + 11{\cdot}2.$$

Die grosse positive thermodynamisch unbestimmte Konstante dieses Ausdruckes bezeichnet Jahn selbst als auffällig. Er streift die Nernstsche Betrachtungsweise, nach der diese Konstante annähernd Null (genauer — 1·4) sein sollte. Nimmt man statt der von Jahn benutzten Vorstellung, nach der das Ozonpotential 0·65 Volt über dem Sauerstoffpotential gelegen ist, eine grössere Differenz dieser beiden Potentiale an, so wird diese Konstante kleiner (bzw. negativ). Ihr Einfluss auf den neben Sauerstoff bei hoher Temperatur stabilen Ozongehalt ist, wie Jahn selbst erläutert, ausserordentlich gross. Würde man sie genau kennen, so bliebe noch immer der Unterschied im Temperaturzuwachs

[1] Bei den Versuchen zum Nachweis des Ozons war dasselbe in der Weise entfernt, die im folgenden Paragraphen geschildert ist.

[2] Zeitschr. f. anorg. Chemie 60, 292 und 337 (1908).

der spez. Wärmen von Ozon und Sauerstoff zu ermitteln, ehe man ein sicheres Resultat errechnen könnte. So zeigt die Jahnsche Behandlung, dass man mit den Versuchen von Franz Fischer und seinen Mitarbeitern in Einklang kommen kann, wenn man diese Versuche unter rein thermischen Gesichtspunkten betrachtet. Aber es lässt sich nicht verkennen, dass der rein thermische Charakter der in den angeführten Versuchen festgestellten Ozonbildung durch die Berechnung von Jahn keine wesentliche Stütze erhält.

Die sehr interessanten und lehrreichen Versuche von Franz Fischer und seinen Mitarbeitern lehren, dass durch Anblasen eines Nernststiftes bei einer Temperatur von 1930° mit Luft von Atmosphärendruck 0·0293 Gew.-% Ozon erhalten werden können. Da nicht die Gesamtmasse der am Stift vorbeigeblasenen Luft die Stifttemperatur erreicht haben kann — es folgt dies schon aus dem Umstande, dass die dem Stift sekundlich zugeführte Energie gar nicht ausgereicht hätte, um das angewandte Gasvolumen auf die Stifttemperatur zu erhitzen —; und da ein unbekannter Bruchteil des Ozons bei der Abkühlung zerfallen sein mag, so schliessen Fischer und Marx, dass ihre Zahl nur eine untere Grenze für den thermischen Gleichgewichtsgehalt an Ozon bei der angegebenen Stifttemperatur darstellt. Sie gehen von der Anschauung aus, dass in der Gashülle dicht um den Stift stets die thermische Gleichgewichtskonzentration an Ozon herrscht, und dass diese beim Wegblasen und der damit verknüpften Abkühlung wohl fallen, aber nicht steigen kann. Sie gelangen zu dieser Anschauung, indem sie durch einen besondern Versuch zeigen, dass der Nernststift nicht etwa durch kurzwellige Strahlung umgebendes Gas von niedrigerer Temperatur ozonisiert. Hier liegt anscheinend die Vorstellung zugrunde, dass neben der hohen Temperatur nur eine Strahlung als Quelle der Ozonisation in Betracht kommt, welche vom Quarz durchgelassen wird. Diese ältere Anschauung erscheint uns nach den neuern Untersuchungen Warburgs und seiner Schüler zu eng. Die Ozonbildung im Ozonisator hat einen solchen Umfang, dass die Ionisation des Sauerstoffes, also ein elektrisches Phänomen, dabei wohl sicherlich von wesentlicher Bedeutung ist. Fischer und Ringe loc. cit. sprechen dieselbe Anschauung aus. Auch bildet sich Ozon nachweislich durch die Einwirkung von Radiumbromid auf Luft oder Sauerstoff. Fasst man die Ozonbildung als elektrisches Phänomen auf, so wird alsbald die Erinnerung an die Versuche von Elster und Geitel[1]) geweckt, welche den Zusammenhang von Ionen-

---

[1]) Ann. d. Physik [3] **39**, 321 (1890).

abgabe und Ozonisation an glühenden Drähten besonders betont haben. An einem Nernststift bei 1930° muss nach Owens[1]) Messungen eine stark ionisierte Gashaut angenommen werden. Adolf König hat bemerkt, dass der beim Wegblasen dieser ionisierten Schicht eintretende Rückgang der Ionen in den undissociierten Zustand zur Ozonbildung einen grössern oder kleinern Anteil beisteuern mag[2]). Diese an Berthelots Ausführungen anknüpfende Überlegung erweckt den Zweifel, ob die gleiche Erhitzung der Luft, wenn sie nicht durch feste weissglühende und darum ionisierende Flächen erfolgt, zu einer gleich weitgehenden Ozonbildung Anlass geben würde. Ob wir die Ionisation durch elektrische Entladungen hervorbringen (Ozonrohr), ob wir sie durch einen Verbrennungsvorgang bei hoher Temperatur erzeugen (Flamme), oder ob wir uns einer weissglühenden festen Fläche bedienen, ist im Grunde unerheblich. Wenn die auf eine Weise hervorgebrachten Ionen die Fähigkeit haben, bei der Rückvereinigung neue neutrale Stoffe zu liefern, so werden es die auf die andern Arten hervorgebrachten Ionen voraussichtlich ebenfalls tun, so dass wir in allen Fällen elektrische Effekte vor uns haben. Durch die Dazwischenkunft der hohen Temperatur werden die Dinge nur insofern anders, als jeder Überschuss an Ozon über die thermodynamische Gleichgewichtskonzentration hinaus sehr rasch zerstört wird. Benutzt man aber eine besonders glücklich gewählte Versuchsanordnung, wie die Fischersche, durch welche trotz der hohen Zerfallsgeschwindigkeit des Ozons erhebliche Ozongehalte konserviert werden, so kann das qualitativ ebenso gut als mehr oder minder vollkommene Stabilisierung eines elektrisch geschaffenen Zustandes, wie eines thermodynamischen Gleichgewichtes angesehen werden. Bei allen Reaktionen an Gasen an weissglühenden Flächen, in den Reaktionsschichten der Flammen und in elektrischen Bögen und Glimmströmen sind die elektrischen Einflüsse mit den thermischen in so inniger Verknüpfung, dass eine Betrachtung, welche nur die thermischen Verhältnisse ins Auge fasst, schwerlich zureicht. Ob die elektrischen Erscheinungen nur die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung beeinflussen, oder ob elektrische Überschüsse erhalten werden können, lässt sich nur von Fall zu Fall durch Untersuchung feststellen und ist beim Ozon bisher unbekannt. Beim Stickoxyd sind solche elektrische Überschüsse im gekühlten Minderdruckbogen leicht erhältlich[3]).

---

[1]) Phil. Mag. (6) 8, 230 (1904).

[2]) Dissertation Karlsruhe 1907.

[3]) Haber und Koenig, Z. f. Elektroch. 13, 725 (1907); 14, 689 (1908), vgl. auch Morden loc. cit.

Die voranstehenden Ausführungen werden genügen, um klar zu machen, warum wir weitere rechnerische Diskussion unserer experimentellen Resultate für verfrüht ansehen.

§ 3. Weitere Versuche mit der Kohlenoxydknallgasflamme unter absichtlicher Befeuchtung des Kohlenoxydes.

Die Ergebnisse und Überlegungen, die im vorangehenden Paragraphen dargestellt worden sind, gaben Veranlassung, einen Turm mit nassem Bimsstein in den Kohlenoxydweg einzuschalten. Ferner wurde in Rücksicht auf den Umstand, dass bei Anwesenheit von Eisencarbonyl die abgesogenen Gase durch mitgeführte Eisenoxydspuren den äusserst engen Eintritt der Kapillare leicht verstopfen konnten, ein Stück U-förmiges Kupferrohr in die Kohlenoxydleitung zwischen die Bombe und den befeuchteten Turm geschaltet. Dieses U-förmige Kupferrohr wurde durch einen darunter gestellten Brenner erhitzt. Diese Massnahme genügt, um das Eisencarbonyl beim Durchströmen des Kohlenoxydes zum Zerfall zu bringen. Der beim Zerfall auftretende Staub wurde durch ein Watterohr, welches sich zwischen dem erhitzten U-Rohr und dem Befeuchtungsturm befand, herausgenommen. Die bei dieser veränderten Anordnung in früherer Weise dicht über der Spitze des Innenkegels abgesogenen Gasproben und die daraus berechneten Werte der Konstanten, der kalorimetrischen und der thermodynamischen Temperatur sind in der Tabelle 3 vereinigt.

Tabelle 3.

Nr.	Anfangsgas CO/O_2	Prozentisch. Überschuss CO	O_2	Rauchgasprozente CO_2	CO	O_2	N_2	K	kalorimetrische Temp.	thermodynamische Temp.
21	1·10	0	27·3	51·9	12·3	32·7	3·1	7·37	2845°	2495°
22	1·28	0	18·7	52·9	16·45	27·7	2·95	6·11	2870	2540
23	1·50	0	11·1	54·1	20·6	22·6	2·7	5·52	2895	2565
24	1·60	0	8·3	53·3	23·3	21·0	2·4	4·99	2875	2590
25	1·67	0	6·6	53·5	24·4	19·8	2·3	4·92	2880	2595
26	1·77	0	4·3	53·3	26·2	18·15	2·35	4·78	2875	2605
27	1·78	0	1·3	54·4	25·5	17·7	2·4	5·06	2880	2590
28	1·94	0	1·0	53·7	28·4	15·5	2·4	4·81	2885	2600
29	1·95	0	1·0	53·55	28·9	15·45	2·1	4·71	2880	2610
30	2·17	5·7	0·0	51·4	33·2	13·2	2·2	4·26	2835	2640
31	2·26	8·7	0·0	50·7	34·8	12·2	2·3	4·17	2815	2645
32	2·47	15·7	0·0	50·2	37·4	10·5	1·9	4·12	2800	2645
33	2·92	30·7	0·0	48·3	42·7	7·0	2·0	4·28	2845	2635
34	3·35	45·0	0·0	45·7	47·2	4·9	2·2	4·37	2660	2630
35	3·75	58·0	0·0	42·8	51·7	3·8	1·7	4·24	2565	2640
36	5·00	100·0	0·0	38·2	60·3	0·59	0·91	8·21	2410	2460
37	6·00	135·0	0·0	30·6	67·7	0·89	0·81	4·77	2100	2600

Die Zahlen dieser Tabelle ergeben ein regelmässiges Abfallen der Gleichgewichtskonstante mit abnehmendem Sauerstoffüberschuss. Aber der Maximalwert, welcher der höchsten thermodynamischen Temperatur entspricht, wird nicht bei der theoretischen Mischung, sondern bei einem Kohlenoxydüberschusse von 15% erreicht. Weiterer Kohlenoxydüberschuss lässt dann die Gleichgewichtskonstante wieder grösser werden. Die drei letzten Versuche, welche mit sehr grossem Kohlenoxydüberschuss angestellt sind, lehren, dass das Verhältnis $\frac{CO_2}{CO} p_{O_2}^{-1/2}$ mit zunehmendem Kohlenoxydüberschusse nicht fortdauernd wächst, wie es notwendig der Fall sein müsste, wenn dieser Ausdruck stets dem Gleichgewichte entspräche. Die Zahlen sprechen vielmehr dafür, dass bei einem Kohlenoxydüberschusse von mehr als 100% das Gleichgewicht dicht über dem Innenkegel noch nicht erreicht, und darum der Quotient $\frac{CO_2}{CO} p_{O_2}^{-1/2}$ zu klein ist. Die Sicherheit der drei letzten Versuche ist allerdings kleiner, wie die der andern. Einerseits ist der drittletzte Versuch 35 neben 27 der einzige, der, nach dem Wert K beurteilt, etwas aus der Reihe herausfällt und somit eine kleine zufällige Störung vermuten lässt. Auch sind die analytisch bestimmten Sauerstoffmengen bei den Versuchen 36 und 37 so klein (0·34 ccm im Versuch 36 und 0·73 ccm im Versuch 37), dass die analytische Unsicherheit bereits für den Wert K ins Gewicht fällt. Anderseits lehren die beiden folgenden Versuche, dass man unter Bedingungen, welche denen des Versuchs 36 nahe liegen, bei Abnahme an einer höhern Flammenstelle Werte für das Verhältnis $\frac{CO_2}{CO} p_{O_2}^{-1/2}$ findet, welche mit der Vorstellung in gutem Einklang sind, dass der bei 36 gefundene Wert 8·21 der Gleichgewichtskonstante nahezu richtig ist. Es ergab sich nämlich bei Gasabnahme 3 mm über der Spitze des Innenkegels.

Nr.	Anfangsgas CO/O_2	Prozentischer Überschuss CO	O_2	Rauchgasprozente CO_2	CO	O_2	N_2	K	kalorimetrische Temp.	thermodynamische Temp.
38	4·60	87·0	0·0	41·25	56·40	0·58	1·77	9·6	2515	2430
39	5·03	100·1	0·0	38·35	59.40	0·26	1·99	12·7	2415	2370

Es lässt sich danach jedenfalls ohne wesentlichen Fehler behaupten, dass bis zu 100% Kohlenoxydüberschuss dicht über dem Innenkegel schon Gleichgewicht besteht. Anderseits darf dem Umstande, dass die thermodynamische Temperatur im Versuch 35 und 36 etwas über die

kalorimetrische hinausliegt, wegen der Unsicherheit hinsichtlich des genauern Wertes der Konstanten kein grosses Gewicht beigemessen werden. Beim Versuch 37 schliesslich bringt der Vergleich der beiden Temperaturrechnungen eine starke Stütze für die Vorstellung, dass das Gleichgewicht bei 158% Kohlenoxydüberschuss dicht über dem Innenkegel noch nicht besteht. Zurückblickend auf die trocknen Versuche 19 und 20 schliessen wir, dass dieselbe Erscheinung bei Abwesenheit von Wasserdampf noch leichter eintritt.

Beschränken wir die weitere Betrachtung auf die Versuche 21 bis 34, so erkennen wir, dass bei erheblichem Kohlenoxydüberschuss oder, anders ausgedrückt, bei kleinem Partialdruck an Sauerstoff die beiden Arten der Temperaturberechnung in einer nahen Übereinstimmung sind, während die thermodynamisch berechnete Temperatur um so weiter hinter der thermochemisch berechneten zurückbleibt, je mehr der Partialdruck des Sauerstoffs im Rauchgas hinaufgeht. Bei der Berechnung der kalorimetrischen Temperatur ist auf den Wassergehalt des Kohlenoxydes keine Rücksicht genommen. Die Beachtung des Wasserdampfes hat, wie wir rechnerisch kontrolliert haben, zur Folge, dass die kalorimetrische Temperatur um 1 bis 2% niedriger ausfällt. Die weitere Folge ist, dass man namentlich im Hinblick auf Versuch 34 der Tabelle 3 zweifelhaft wird, ob man nicht die spez. Wärme der Kohlensäure für das hier behandelte Temperaturgebiet etwas niedriger annehmen muss. Die Folge würde sein, dass die thermodynamischen Temperaturen sämtlich etwas hinabgehen, während die kalorimetrischen sämtlich ein wenig hinaufgehen. Wir wollen diesen Punkt, auf den für unsere Betrachtung nicht viel ankommt, nicht entscheiden. Der Nachdruck ist lediglich auf die mit wachsendem Sauerstoff stets wachsende Differenz beider Rechnungen zu legen. Die Deutung derselben durch ein endothermes Verwandlungsprodukt des Sauerstoffes haben wir bereits erwähnt. Die Existenz von Ozon in der Flamme haben wir bei völlig gleichartigem Vorgehen, wie es bei den trocknen Versuchen beschrieben wurde, mit gleicher Sicherheit qualitativ dartun können.

§ 4. Versuche mit der Acetylensauerstoffflamme.

Die im vorigen Paragraphen mitgeteilten Versuche ergaben ein regelmässiges Wachstum der Gleichgewichtskonstante mit zunehmendem Sauerstoffüberschuss. Dabei bildete sich zwischen dem Ergebnis der kalorimetrischen und dem Ergebnis der thermodynamischen Temperaturberechnung ein immer grösserer Unterschied heraus. Die Resultate könnten indessen auch anders aufgefasst werden, wenn man annehmen

wollte, dass mit steigendem Sauerstoffüberschuss die Bildungsgeschwindigkeit der Kohlensäure aus Kohlenoxyd und Sauerstoff unter den besondern in der Flamme gegebenen Verhältnissen stark wächst, so dass die Kapillare nicht mehr ausreicht, den Gleichgewichtszustand noch höherer Temperaturen festzuhalten. Dieses Bedenken liess sich beseitigen, wenn man eine Flamme untersuchte, in der die drei Gase Kohlenoxyd, Kohlensäure und Sauerstoff ebenfalls anwesend sind, die Temperatur aber höher als in der Kohlenoxydsauerstoffflamme ist. Die Acetylensauerstoffflamme entspricht dieser Bedingung. Wenn man die spez. Wärmen nach Langen zugrunde legt, so findet man durch Rechnung, dass beim Fehlen endothermer Produkte die Temperatur in der Acetylensauerstoffflamme den Betrag von 4000° absolut erreichen würde. Der Gang der Rechnung ist der folgende. Wir gehen aus von den Verbrennungswärmen

$$C_2H_2 + 2{\cdot}5\ O_2 = 2CO_2 + H_2O + 300000 \text{ g-Kal } (H_2O = \text{Dampf})$$
$$CO + 0{\cdot}5\ O_2 = CO_2 + \quad 68000 \text{ „ „}$$
$$H_2 + 0{\cdot}5\ O_2 = H_2O + \quad 58000 \text{ „ „ } (H_2O = \text{Dampf})$$

welche für die isothermen Reaktionen unter konstantem Druck bei gewöhnlicher Temperatur gelten. Wir benutzen für die mittlern spez. Wärmen bei konstantem Druck pro Mol zwischen 0° und t^0 die Langenschen Werte

$$CO_2 = 8{\cdot}7 + 00026\ t$$
$$H_2O = 7{\cdot}9 + 0{\cdot}00215\ t$$
$$\text{permanente Gase} = 6{\cdot}8 + 0{\cdot}0006\ t$$

Wir schreiben als Bedingung die Verbrennung eines Moles Acetylen mit der theoretischen Sauerstoffmenge unter 1 Atm. Druck vor. Das entstehende Gemisch von CO_2, CO, H_2, H_2O, O_2 muss dann hinsichtlich der Partialdrucke die Bedingungen erfüllen:

$$0{\cdot}5\,(p_{CO_2} + p_{CO}) = p_{H_2} + p_{H_2O} \tag{1}$$
$$p_{CO_2} + p_{CO} + p_{H_2} + p_{H_2O} + p_{O_2} = 1. \tag{2}$$

Wir nehmen, gestützt auf die angegebenen Langenschen Werte der spez. Wärmen und auf die Bestimmungen des Gleichgewichtes durch Nernst und v. Wartenberg an, dass die Gleichgewichtskonstante der Kohlensäuredissociation

$$Kp_{(CO_2)} = \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}\,p_{O_2}^{1/2}}$$

auch bei den höchsten Temperaturen den Ausdruck erfüllt:

$$4{\cdot}56 \log^{10} Kp_{(CO_2)} = \frac{67{\cdot}440}{T} - 2{\cdot}42 \ln T + 0{\cdot}0017\,T - 5{\cdot}95\text{[1]}, \tag{3}$$

[1]) Vgl. Haber, Thermodynamik, London 1908, S. 317.

während wir für die entsprechende Wasserkonstante:

$$Kp_{(H_2O)} = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}\, p_{O_2}^{1/2}}$$

den gleichartig begründeten Ausdruck (Haber, loc. cit.) setzen:

$$4{\cdot}56 \log^{10} Kp_{(H_2O)} = \frac{57{\cdot}066}{T} - 2{\cdot}974 \ln T + 0{\cdot}00125\, T + 7{\cdot}6. \qquad (4)$$

Fügen wir die Bestimmung hinzu, dass der in (3) und (4) identische Wert von T zugleich die Bedingung (5) erfüllen soll:

$$\begin{aligned}[p_{CO_2} \cdot c_{p(CO_2)} + p_{H_2O} \cdot c_{p(H_2O)} + (p_{H_2} + p_{O_2} + p_{CO})\, c_{p(p\,.\,g)}]\,(T - 273) \\ = 0{\cdot}5\,(p_{CO_2} + p_{CO})\, 300000 - p_{CO}\, 68000 - p_{H_2}\, 58000\end{aligned}, \qquad (5)$$

welche aus den Werten der Verbrennungswärmen nach einfacher stöchiometrischer Überlegung sofort resultiert, wenn wir die Temperatur der unverbrannten Gase gleich 0° setzen und mit c_p die früher angegebenen Werte der spez. Wärmen bezeichnen, so ist das Gemisch der fünf Gase und seine Temperatur eindeutig bestimmt. Die Berechnung, die recht umständlich ist und deshalb mit kleinen Vernachlässigungen ausgeführt wurde, liefert

	CO_2	CO	H_2O	H_2	O_2
Vol.-%	6·6	43·0	15·0	9·6	25·8

und die absolute Temperatur 4000°. Die Gleichgewichtskonstanten sind dabei $K_{p(CO_2)} = 0{\cdot}603$ und $K_{p(H_2O)} = 3{\cdot}033$.

Dieselbe Rechnung für 1 Vol. C_2H_2 und 8·5 Teile (statt 2·5 Teile) Sauerstoff liefert:

	CO_2	CO	H_2O	H_2	O_2
Vol.-%	15·42	6·00	10·43	0·45	67·70

und die Temperatur von 3000° absolut. Die Gleichgewichtskonstanten sind dabei $K_{p(CO_2)} = 3{\cdot}12$ und $K_{p(H_2O)} = 27{\cdot}8$. Es kann nicht zweifelhaft sein, dass die in dieser Art mit Vernachlässigung der endothermen Produkte berechneten Werte der Temperatur erheblich zu hoch sind. Aber auf der andern Seite ersieht man ohne weiteres an der Hand dieser Überlegungen, dass die erreichten Temperaturen höher sein müssen als in der Kohlenoxydsauerstoffflamme bei gleichartigem Sauerstoffüberschuss.

Die Aufgabe, die Acetylensauerstoffflamme bei beliebigem Mischungsverhältnis beider Gase zu ruhigem und gefahrlosem Brennen zu bringen, wurde mit Hilfe eines Brenners gelöst, welcher dem Kohlenoxydsauerstoffbrenner von Haber und Le Rossignol ziemlich ähnlich war. Er

bestand aus einem kurzen Stück Kupferrohr von 6 mm Weite, welches mit einem Wassermantel umgeben war. Dieses Kupferrohr war durch ein aufgelötetes Messingplättchen verschlossen, in welches ein zentrales

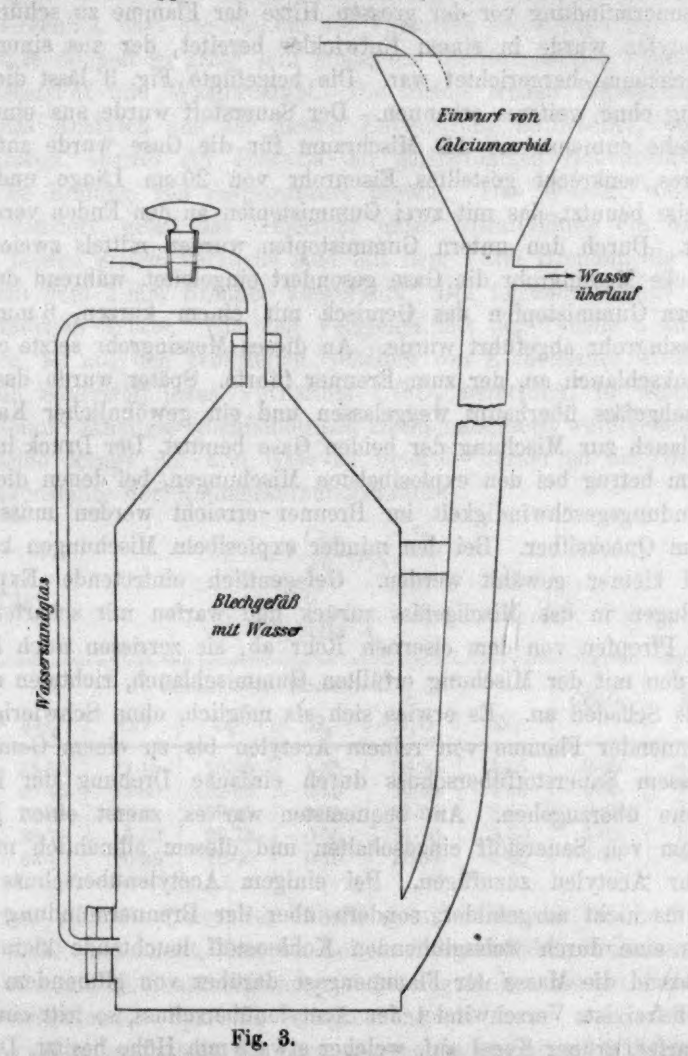


Fig. 3.

Loch von 1 mm (kleinerer Brenner) oder 2 mm (grösserer Brenner) gebohrt war. Aus diesem Loch brannte die Flamme. Während bei dem Kohlenoxydsauerstoffbrenner von **Haber** und **Le Rossignol** die Brennermündung, wie aus der in jener Notiz gegebenen Zeichnung deutlich zu entnehmen ist, ein klein wenig über die Wasserummantelung her-

vorragte, wurde bei unserm Acetylensauerstoffbrenner das Messingplättchen so angelötet, dass es zugleich den Gaskanal und den Wassermantel eben abschloss. Diese Massnahme war erforderlich, um die Brennermündung vor der grossen Hitze der Flamme zu schützen. Das Acetylen wurde in einem Entwickler bereitet, der aus einer grossen Blechkanne hergerichtet war. Die beigefügte Fig. 3 lässt die Anordnung ohne weiteres erkennen. Der Sauerstoff wurde aus einer Stahlflasche entnommen. Als Mischraum für die Gase wurde anfangs ein leeres, senkrecht gestelltes Eisenrohr von 20 cm Länge und 2·6 cm Weite benutzt, das mit zwei Gummistopfen an den Enden verschlossen war. Durch den untern Gummistopfen wurden mittels zweier kurzen Stücke Messingrohr die Gase gesondert eingeleitet, während durch den obern Gummistopfen das Gemisch mit einem kurzen, 6 mm weiten Messingrohr abgeführt wurde. An dieses Messingrohr setzte ein Kautschukschlauch an, der zum Brenner führte. Später wurde das eiserne Mischgefäss überhaupt weggelassen und ein gewöhnlicher Kautschukschlauch zur Mischung der beiden Gase benutzt. Der Druck im Mischraum betrug bei den explosibelsten Mischungen, bei denen die höchste Mündungsgeschwindigkeit im Brenner erreicht werden musste, rund 5 cm Quecksilber. Bei den minder explosibeln Mischungen konnte er viel kleiner gewählt werden. Gelegentlich eintretende Explosionen schlugen in das Mischgefäss zurück und warfen mit scharfem Knall die Pfropfen von dem eisernen Rohr ab, sie zerrissen auch hier und da den mit der Mischung erfüllten Gummischlauch, richteten aber niemals Schaden an. Es erwies sich als möglich, ohne Schwierigkeit bei brennender Flamme von reinem Acetylen bis zu einem Gemisch mit grossem Sauerstoffüberschuss durch einfache Drehung der Regulierhähne überzugehen. Am bequemsten war es, zuerst einen kräftigen Strom von Sauerstoff einzuschalten und diesem allmählich mehr und mehr Acetylen zuzufügen. Bei einigem Acetylenüberschuss ist der Konus nicht ausgebildet, sondern über der Brennermündung befindet sich eine durch weissglühenden Kohlenstoff leuchtende kleine Spitze, während die Masse der Flammengase darüber von glühendem Kohlenstoff frei ist. Verschwindet der Acetylenüberschuss, so tritt ein schöner scharfer, grüner Kegel auf, welcher etwa 5 mm Höhe besitzt. Die Spitze der Silberkapillare wurde dicht über diesem Kegel in die Flamme eingesetzt und lieferte beim Absaugen Gase, deren Analyse gleich derjenigen der früher behandelten Flammengase über Quecksilber ausgeführt wurde. Die Ausführung der Analyse war dieselbe wie früher. Es wurde Kohlensäure mit Kalilauge, Sauerstoff mit Pyrogallol und die

verbleibende Mischung von Kohlenoxyd und Wasserstoff nach Zumischung von Luft durch Verbrennung[1]) an einer glühenden Spirale bestimmt. Der Wasserdampf wurde nicht direkt bestimmt, sondern mit Hilfe der Überlegung berechnet, dass die Summe der Volumina von Kohlenoxyd und Kohlensäure doppelt so gross sein muss, wie die Summe der Volumina von Wasserstoff und Wasserdampf. Die kleine Menge Wasserdampf, welche das Acetylen aus der nassen Entwicklung mitbrachte, wurde vernachlässigt, ebenso der Einfluss der geringfügigen Nebenreaktion, die in der Bildung von Salpetersäure besteht. Das Wasser, welches sich kondensiert, greift das Silberrohr unter Nitratbildung ein wenig an. Die beiden ersten Versuche sind mit dem 1 mm Brenner, die drei letzten mit dem 2 mm Brenner ausgeführt. Die folgende Tabelle gibt die gefundenen Werte. Um den Vergleich mit der Tabelle 3 zu ermöglichen, ist aus den ermittelten Gehalten von Kohlensäure, Kohlenoxyd und Sauerstoff jenes Verhältnis CO/O_2 berechnet, in welchem ein Kohlenoxydknallgas stöchiometrisch zusammengesetzt werden müsste, um dieselbe Menge der drei Gase zu liefern. Ferner ist die Gleichgewichtskonstante der Kohlensäuredissociation:

$$K = \frac{CO_2}{CO} p_{O_2}^{-1/2}$$

hinzugefügt.

Tabelle 4.

Nr.	Rauchgas in Prozenten						CO/O_2	K_p
	CO_2	CO	O_2	H_2	H_2O	N_2		
40[2])	33·45	23·15	10·85	1·35	26·90	4·35	2·05	4·39
41[2])	29·45	12·60	32·80	0·10	20·95	4·10	0·85	4·07
42[2])	32·45	12·40	29·25	0·35	21·95	3·60	0·99	4·85
43[3])	28·70	15·80	29·75	0·55	21·70	3·50	1·01	3·33
44[3])	33·70	20·55	15·00	0·75	26·35	3·65	1·70	4·23

Indem man die Daten der Tabelle 4 mit denen der Tabelle 3 vergleicht, sieht man leicht, dass bei hohem Sauerstoffüberschuss aus der Acetylenflamme Kohlensäuregleichgewichte abgefangen werden, die einer viel weitergehenden Spaltung entsprechen, als wenn man sich der Kohlenoxydknallgasflamme mit dem entsprechenden Sauerstoffüberschuss bedient. Daraus folgt, dass die bei den Versuchen 21 bis 25 gefun-

[1]) Bei Haber und Le Rossignol ist im gleichen Falle der unzutreffende Ausdruck Explosion gebraucht.

[2]) Gasabnahme mit älterem Silberapparat.

[3]) Gasabnahme mit neuem Silberapparat.

denen grossen Werte der Konstante nicht etwa auf ein Unvermögen der Kapillare zurückgehen, bei hohem Sauerstoffüberschuss einen weitergehenden Spaltungszustand festzuhalten.

Bei dem Versuche 44 wurde die Abnahme der Gasprobe in einer Weise ausgeführt, die zu einer kleinern Konstante hätte führen sollen, wenn es überhaupt möglich wäre, die Gase mit stärkerer Dissociation durch die beschriebene Vorrichtung abzufangen. Es wurde nämlich die danach zur Analyse verwendete Probe von 63 ccm in 3 Portionen aus der Flamme gezogen, indem jedesmal in dem Sammelraum von 280 ccm Inhalt Barometerleere erzeugt, eine Portion von ca. 20 ccm eingesogen, diese in ein anderes Gefäss überführt und dann die Operation wiederholt wurde. Auf diese Weise blieb der Minderdruck und damit die Geschwindigkeit, mit der die Gase aus der Flamme abgesogen wurden, dauernd grösser als bei den Versuchen 40—43, bei welchen ca. 100 ccm Gas aus der Flamme in den ausgepumpten Sammelraum von 280 ccm eintraten. Das Versuchsergebnis lehrt, dass diese Massregel zu keinem besondern Erfolge führte. Der Umstand, dass es nicht gelingt, aus der Acetylenflamme die Kohlensäure im Zustand stärkerer Dissociation abzufangen, findet seine Erklärung darin, dass neben der Kohlensäuredissociation die Wasserdampfdissociation einhergeht. Falls in dem Gemenge von teilweise gespaltenem Wasserdampf und teilweise gespaltener Kohlensäure beim Absaugen die Wasserdampfbildung auf dem Abkühlungswege noch fortschreitet, so berechnen wir für die Konstante des Kohlensäuregleichgewichtes auch dann einen zu hohen Wert aus den Analysenzahlen, wenn die Kohlensäurebildung beim Absaugen völlig gelähmt ist. Denn der Wasserstoff beschlagnahmt Sauerstoff, indem er Wasserdampf bildet, und vermindert dadurch den Teildruck des Sauerstoffes in der abgesogenen Probe. Wir werden im nächsten Paragraphen Tatsachen kennen lernen, die uns belehren, dass unser Silberapparat, der den Dissociationszustand der Kohlensäure in der Kohlenoxydknallgasflamme leicht zu stabilisieren vermag, nicht ausreicht, um den Dissociationszustand des Wassers in der Wasserstoffknallgasflamme festzuhalten. Die Wasserstoffknallgasflamme ist heisser als die Flamme des Kohlenoxydknallgases. Wir konnten dies leicht nachweisen, indem wir den von Haber und Le Rossignol mit sehr dünnem Iridiumblech bei der Kohlenoxydknallgasflamme ausgeführten Schmelzversuch bei der Wasserstoffknallgasflamme wiederholten. Während dort das Iridium eben beginnende Schmelzung zeigte, schmolz es hier leicht zu einer Kugel. Unser Silberapparat aber fing aus der Wasserstoffknallgasflamme höchstens eine Dissociation ab, welche der Tempe-

ratur der Kohlenoxydknallgasflamme entspricht, und auch diese nur dann, wenn Wasserstoffüberschuss angewandt wurde, während bei Sauerstoffüberschuss die abgefangenen Gase tiefern Temperaturen nach der thermodynamischen Rechnung entsprachen. Bei den Versuchen mit der Acetylensauerstoffflamme liegen die Verhältnisse in der Flamme wegen der leichtern Spaltbarkeit der Kohlensäure, verglichen mit der des Wasserdampfes, aber stets so, dass neben wenig Wasserstoff viel Sauerstoff anwesend ist. Die Acetylensauerstoffflamme ist noch heisser als die Wasserstoffsauerstoffflamme. Der Gehalt an Wasserdampf aber bringt es mit sich, dass wir von dieser höhern Temperatur für den Spaltungsgrad der Kohlensäure, den wir abfangen, keinen Gewinn ziehen. Dies sieht man auch aus dem folgenden Versuch 44a. Betrachtet man die in demselben gefundenen Mengen CO_2, CO und O_2, so sieht man, dass eine Mischung von 100 Volumina Kohlenoxydknallgas mit 22 Volumina Kohlenoxyd als Anfangsgas gewählt werden müsste, um dasselbe Verbrennungsgemisch stöchiometrisch zu erzeugen. Ein solches Gemisch liefert, wie die Betrachtung der Versuche 32 und 33 lehrt, die Konstante ca. 4·2 dicht über dem Innenkegel der Kohlenoxydknallgasflamme. Hier in der heissern Acetylenflamme finden wir die Zahl $K_{p(CO_2)} = 5{\cdot}3$, welche deutlich macht, dass uns der Wasserstoff auf dem Abkühlungswege einen Teil des Sauerstoffes beschlagnahmt. Der Versuch 44a geschah in der Art, dass mit dem ältern Silberapparat die Gase 5 mm über der innern Spitze der Acetylensauerstoffflamme abgenommen wurden, die aus dem 1 mm Loch brannte.

Rauchgas / Prozente.

Nr.	CO_2	CO	O_2	H_2	H_2O	N_2	CO/O_2	K_p
44a	29·4	24·0	5·4	2·1	24·6	14·5	2·66	5·3

Die Berechnung der Wasserdissociation aus den Versuchen 40 bis 44a ist nicht mit derselben Sicherheit möglich, wie diejenige der Kohlensäuredissociation. Abgesehen von dem Umstande, dass das Wasser nur indirekt und wegen der Vernachlässigung der Wasserdampftension des Acetylens ungenau ermittelt ist, kommt der Umstand in Betracht, dass bei der Kleinheit der Wasserstoffgehalte die analytische Sicherheit dieser Werte zu wünschen übrig lässt. In den Versuchen 41, 42 und 43, in denen der Wasserstoff in der abgesogenen Probe am geringsten war, betrugen die bei der Analyse gefundenen Mengen 0·15, bzw. 0·45 und 0·65 ccm. Immerhin wollen wir nicht unterlassen, die Konstanten entsprechend dem Ausdrucke:

$$K = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}}$$

zu berechnen und mit den Werten zu vergleichen, welche sich durch die thermodynamische Rechnung ergeben, wenn wir den früher auf S. 362 unter 4. mitgeteilten Ausdruck benutzen. Wir lassen dabei Versuch 41 beiseite, weil bei der Geringfügigkeit des gefundenen Wasserstoffgehaltes die Sicherheit der Berechnung zu klein erscheint. Die Konstanten sind:

Nr.	40	42	43	44	44a
K_{H_2O}	60·5	113	72·1	89·6	50·4

Den Zusammenhang zwischen der Temperatur und der Gleichgewichtskonstante, berechnet nach der zuvor angegebenen Formel, drückt folgende Tabelle aus:

°	2223	2323	2423	2523	2623	2723
K_{H_2O}	182·4	117·5	78·2	53·9	38·3	27·8

Zur Stütze der Rechnung kann geltend gemacht werden, dass die Herren Nernst und v. Wartenberg, welche sich anderer Annahmen über die spez. Wärme bedienen, für 1 Atm. Druck und 2223° 3·98% Wasserdampfspaltung angeben. Dies entspricht einer Konstante K_{H_2O} = 173, also einem Wert, der mit der oben angegebenen Zahl von 182·4 nahezu identisch ist. Die Unsicherheit unserer Rechnung, welche durch die unvollkommene Bekanntschaft mit der spez. Wärme des Wasserdampfes bedingt ist, scheint also nicht sehr erheblich zu sein. Überblickt man nun die Zahlen für die Konstante K_{H_2O}, welche aus den Acetylenversuchen berechnet sind, so sieht man, dass sie Temperaturen entsprechen, welche tiefer liegen als jene, die wir in der Tabelle 3 den abgefangenen Dissociationszuständen der Kohlensäure entsprechend fanden. Dies stützt unsern Schluss, dass die Wasserdissociation bei Sauerstoffüberschuss schwerer festzuhalten ist, als die Kohlensäuredissociation, und dass wir mit unserer Kapillare aus der Acetylensauerstoffflamme darum keine stärkern Spaltungsgrade abfangen, als die in der Tabelle 4 angegebenen, weil uns der Wasserstoff den Sauerstoff beschlagnahmt.

Schliesslich möge die Überlegung Platz finden, dass der Wasserstoff nicht nur Sauerstoff, sondern auch aus diesem hervorgegangene endotherme Produkte beschlagnahmt. Wir haben gesehen, dass man kleinere Konstanten für die Kohlensäuredissociation aus den Proben berechnet, die aus der sehr sauerstoffreichen Acetylenflamme gesogen sind, als aus denen, die aus einer entsprechend sauerstoffreichen Kohlenoxydknallgasflamme abgenommen werden. Man könnte dazu bemerken, dass in der heissern Acetylenflamme die endothermen Sauerstofformen höhern Teildruck haben und beim Zusammentritt mit Kohlenoxyd mehr

Kohlensäure und damit grössere Konstanten liefern sollten. Aber man würde dabei nicht nur die Reaktionsfähigkeit der endothermen Produkte mit Wasserstoff, sondern auch den Umstand übersehen, dass das Ver-

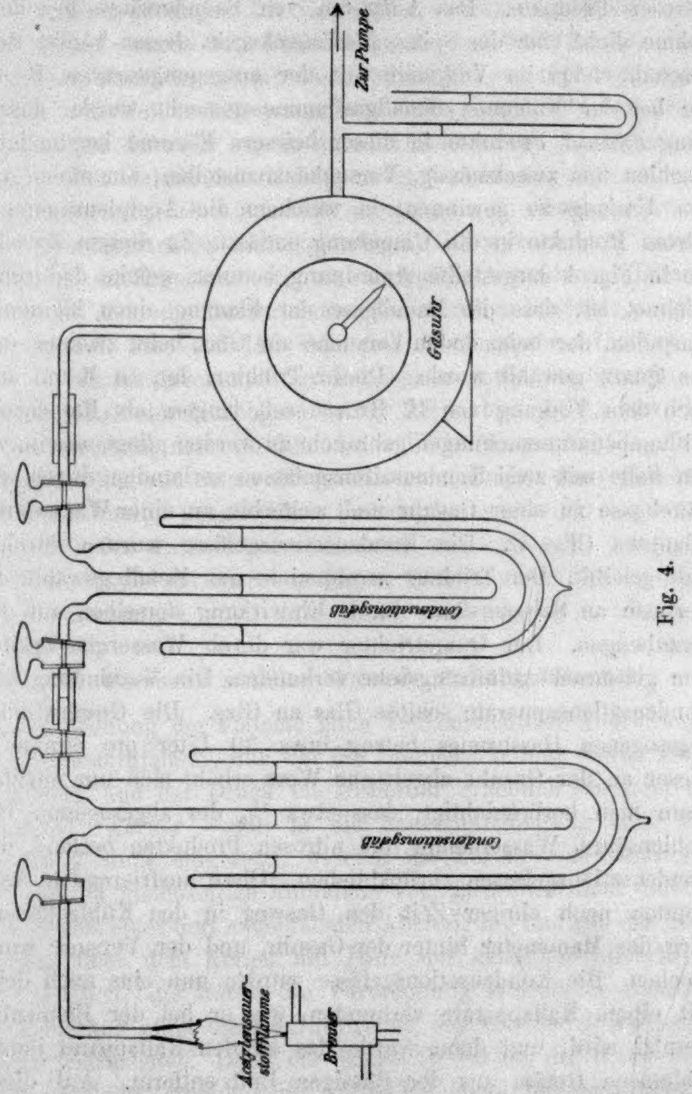


Fig. 4.

hältnis, in welchem die endothermen Produkte einerseits der Rückbildung, anderseits der Vereinigung mit Kohlenoxyd beim Abkühlen verfallen, weder feststeht, noch bei verschiedenen Flammen notwendig übereinstimmen muss.

Die Acetylensauerstoffflamme zeigt in besonders starkem Masse die Erscheinung, dass der äussere Saum gelb gefärbt ist. Diese Färbung und der Geruch bezeugen eine vergleichsweise starke Bildung nitroser Produkte. Das Auftreten von Salpetersäure bei der Gasabnahme dicht über der Spitze des Innenkegels, dessen bereits Erwähnung geschah, lehrt im Vergleich mit der entgegengesetzten Beobachtung, die bei der Kohlenoxydknallgasflamme gemacht wurde, dass die Bildung nitroser Produkte in dieser heissern Flamme begünstigt ist. Es erschien uns zweckmässig, Versuche anzustellen, um einen Anhalt für den Umfang zu gewinnen, in welchem die Acetylensauerstoffflamme nitrose Produkte in die Umgebung entlässt. Zu diesem Zwecke wurde die in Fig. 4 dargestellte Anordnung benutzt, welche dadurch gekennzeichnet ist, dass die Rauchgase der Flamme einen kleinen Trichter umspülen, der beim ersten Versuche aus Glas, beim zweiten und dritten aus Quarz gewählt wurde. Dieser Trichter, der, in Metall ausgeführt, nach dem Vorgang von H. Bunte seit langem als Rauchgasreservoir bei Lampenuntersuchungen gebraucht zu werden pflegt, war im vorliegenden Falle mit zwei Kondensationsgefässen verbunden, durch welche die Rauchgase zu einer Gasuhr und weiterhin zu einer Wasserstrahlpumpe gelangten (Fig. 4). Die Kondensationsgefässe wurden durch flüssige Luft gekühlt. Der Trichter wurde nicht aus Metall gewählt, um einem Verluste an Salpetersäure durch Einwirkung derselben auf das Metall vorzubeugen. Der Quarztrichter war durch Wasserglasverkittung mit dem gläsernen Abführungsrohr verbunden. Die Verbindung der beiden Kondensationsapparate schloss Glas an Glas. Die Geschwindigkeit des abgesogenen Gasstromes betrug etwa 30 Liter pro Stunde (unred.). Dieser an der Gasuhr abgelesene Wert erhöht sich um ungefähr 10%, wenn man berücksichtigt, dass etwa $^1/_{10}$ des abgesogenen Gases aus Kohlensäure, Wasserdampf und nitrosen Produkten bestand, die in den Kondensationsgefässen zurückblieben. Diese ausfrierenden Anteile verstopften nach einiger Zeit den Gasweg in den Kühlgefässen. Dann stieg das Manometer hinter der Gasuhr, und der Versuch wurde abgebrochen. Die Kondensationsgefässe wurden nun eins nach dem andern mit einem Kaliapparate verbunden, wie er bei der Elementaranalyse benutzt wird, und dann wurde das an den Kaliapparat jeweils angeschlossene Gefäss aus der flüssigen Luft entfernt. Auf diese Weise wurde die ganze Kohlensäure und der flüchtige Anteil der nitrosen Produkte, der ein schön blaues Kondensat darstellte, in den gewogenen Kaliapparat übergeführt, wobei zum Schlusse ein Sauerstoffstrom zu Hilfe genommen wurde. Um zu vermeiden, dass Wasserdampf in merklichem

Betrage von dem durchgehenden Sauerstoffstrom aus dem Inhalte der Kondensationsapparate mitgenommen und in den Kaliapparat getragen wurde, wurde beim Durchleiten des Sauerstoffes das Kondensationsgefäss in Eiswasser gehalten. Die in den Kondensationsgefässen zurückbleibende Säure wurde mit Phenolphtaleïn und 0·0549-norm. Barytwasser titriert, nachdem sie mit destilliertem Wasser verdünnt und zur Entfernung von Kohlensäurespuren aus dem Wasser bis zum Sieden erhitzt war. Die Titration wurde unter Abschluss von Luftkohlensäure ausgeführt. Der Inhalt des Kaliapparates wurde mit Devardascher Legierung reduziert, das Ammoniak abgetrieben, in Säure aufgefangen und der Säureüberschuss zurückgemessen. Es wurden drei Versuche ausgeführt, deren Ergebnisse wir als vorläufige betrachten. Dieselben ergaben, wenn man die Gesamtmenge der nitrosen Produkte auf Stickoxyd berechnet, dass auf 100 Volumina Kohlensäure 4·75, bzw. 4·1, bzw. 4·2 Volumina Stickoxyd im Rauchgase vorhanden waren. Der Kohlensäuregehalt der Rauchgase betrug 2·8%, bzw. 7·0%, bzw. 8·7%. Es ist zu bemerken, dass die Werte des Verhältnisses NO/CO_2, die wir hier finden, völlig mit denen übereinstimmen, die bei einer gleichzeitig in demselben Institut ausgeführten Untersuchung über die Verbrennung des Kohlenoxydes unter Druck gefunden wurden, wenn das komprimierte Kohlenoxyd mit einem hälftigen Gemische von Stickstoff und Sauerstoff verbrannte[1]).

§ 5. Versuche mit der Wasserstoffknallgasflamme.

Die Anordnung der Flamme glich vollkommen der Anordnung der Acetylensauerstoffflamme, nur war die Brennermündung weiter (2·3 mm Durchmesser), und der Druck im Mischrohr erheblich niedriger (8 cm Wassersäule). Ferner wurde in die Sauerstoffzuleitung zum Mischgefässe ein *T*-Stück eingesetzt, welches die Zufuhr von Stickstoff gestattete. Durch gleichzeitige Entnahme von Gasproben dicht unter dem Brenner mittels einer dort angebrachten Abzweigung und aus der Flamme unmittelbar über dem Konus mit Hilfe der gekühlten Silberkapillare war es möglich, die durch die Verbrennung eintretende Zusammensetzungsänderung ohne direkte Ermittlung des gebildeten Wassers gasanalytisch festzustellen. Denn der Stickstoff, der bei der Wasserbildung unverändert bleibt, erlaubt, die in beiden Gasproben ermittelten Bestandteile quantitativ aufeinander zu beziehen. Diese Berechnung setzt voraus, dass der Sauerstoff und der Wasserstoff mit dem Stickstoff an

[1]) Haber und Coates, Arrhenius-Jubelband dieser Zeitschrift.

der Gasabnahmestelle dicht unter dem Brenner völlig homogen gemischt sind. Nach den in der Tabelle 5 vereinigten analytischen Ergebnissen scheint dies nicht immer der Fall gewesen zu sein. Wenn wir nämlich nach Umrechnung der Anfangsgas- und der Endgaszusammensetzung auf gleiche Stickstoffvolumina den verschwundenen Wasserstoff und den verschwundenen Sauerstoff vergleichen, so finden wir öfters Werte, die etwas von dem Verhältnisse 2:1 abweichen, und zwar so, dass mehr als 2 Volumina Wasserstoff auf 1 Volumen Sauerstoff verschwunden zu sein scheinen. Ein solcher Sachverhalt könnte aber weder durch Wasserstoffsuperoxydbildung, noch durch Stickoxydbildung oder eine andere glaubhafte Nebenreaktion entstehen. Solche Nebenreaktionen würden vielmehr zu dem entgegengesetzten Resultate führen, indem sie weniger als 2 Volumina Wasserstoff auf 1 Volumen Sauerstoff verschwunden erscheinen lassen.

Tabelle 5.

Nr.	Anfangsgas Vol.-%			Endgas Vol.-%		
	H_2	O_2	N_2	H_2	O_2	N_2
45	67·80	24·35	7·85	72·46	1·02	26·52
46	67·80	25·35	6·85	69·95	2·21	27·83
47	63·66	27·71	8·63	48·93	5·94	45·13
48	64·67	28·98	6·35	48·58	6·78	44·64
49	63·94	28·82	7·24	43·70	8·71	47·59
50	64·56	31·22	4·22	25·30	29·73	44·97
51	63·33	31·14	5·53	25·70	28·36	45·94
52	63·09	31·04	5·87	26·83	11·72	61·45
53	63·37	31·68	4·95	28·13	29·07	42·80
54	63·41	31·38	5·21	30·91	17·96	51·11
55	60·10	32·50	7·40	11·70	32·75	55·55

Nr.	Vol. H_2 / Vol. O_2 im Anfangsgas	Endgas bezogen auf das Stickstoffvolumen in 100 ccm Anfangsgas			Verschwunden			$\frac{p_{(H_2O)}}{p_{(H_2)} p_{O_2}^{1/2}}$
		H_2	O_2	N_2	H_2	O_2	H_2/O_2	
45	2·78	21·45	0·32	7·85	46·35	24·03	1·93	33·8
46	2·68	17·20	0·54	6·85	50·60	24·81	2·04	34·4
47	2·30	9·35	1·14	8·63	54·30	26·57	2·04	46·3
48	2·23	6·92	0·96	6·35	57·75	28·02	2·06	71·0
49	2·22	6·65	1·32	7·24	57·29	27·50	2·08	62·5
50	2·07	2·38	2·79	4·22	62·18	28·43	2·18	125·0
51	2·05	3·10	3·42	5·53	60·23	27·72	2·17	86·0
52	2·03	2·57	1·12	5·87	60·52	29·92	2·02	185·0
53	2·01	3·26	3·36	4·95	60·11	28·32	2·12	82·5
54	2·02	3·15	1·84	5·21	60·26	29·54	2·04	117·0
55	1·85	1·56	4·36	7·40	58·54	28·14	2·08	150·0

Die Versuche 45, 50 und 52 sind mit dem ältern, die andern mit dem neuen Silberapparat gemacht. Die mit dem ältern Silberapparat

gewonnenen Werte des Quotienten $\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}}$ sind fett gedruckt. Man sieht, dass der Wert in Versuch 45 von dem in Versuch 46 nicht merklich abweicht. Aber die Werte bei den Versuchen 50 und 52 fallen in einem Sinne aus der Reihe heraus, welcher deutlich verrät, dass unser älterer Silberapparat minder wirksam als der neue ist. Bei den Kohlenoxydknallgasflammen fielen die abgesogenen Proben mit beiden Apparaten gleich aus. Die Kohlensäurespaltung liess sich mit beiden stabilisieren. Hier finden wir umgekehrt, dass im allgemeinen weder der eine, noch der andere Apparat dieser Aufgabe gewachsen ist, und der ältere entsprechend seinen früher angegebenen Eigenschaften noch weniger als der neuere. Vergleichen wir die Werte $\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}}$ mit den auf S. 368 für die Temperaturen von 100 zu 100° angegebenen Konstanten, so sehen wir, dass nur die Versuche 45 und 46 auf eine thermodynamische Temperatur über 2623°, die grössere Hälfte der Versuche aber auf die niedrigen Werte von etwa 2223—2423° führen. Unmöglich können diese niedrigen Temperaturwerte für die Versuche 47—55 der Wahrheit entsprechen. Denn in dieser Flamme schmilzt, wie schon erwähnt, ein Iridiumblech leicht, welches in der über 2600° heissen Kohlenoxydknallgasflamme sich nur eben an den Rändern rundet. Die Werte unter $\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}}$ kennzeichnen also nicht das Gleichgewicht der Wasserdampfspaltung, wie es in der Flamme besteht, sondern das Gleichgewicht einer tiefern, beim Abkühlungsvorgange durchschrittenen Temperatur. Zu demselben Schlusse gelangen wir, wenn wir die kalorimetrischen Temperaturen berechnen. Wir finden folgende Zahlenreihe:

Nr.	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55
	2950°	**3090°**	**3230°**	**3350°**	**3330°**	**3480°**	**3410°**	**3455°**	**3420°**	**3445°**	**3390°**

Wie man sieht, nähern sie sich den thermodynamischen Temperaturen bei dem vergleichsweise grössten Wasserstoffüberschuss bis auf 300°. Dort verschwindet auch der Unterschied bei der Verwendung der beiden Silberkapillaren. Die Möglichkeit, das Dissociationsgleichgewicht bei Verwendung eines Gemenges von 100 Teilen Wasserstoffknallgas mit mehr als 25 Teilen Wasserstoff mittels unserer Versuchsanordnung festzuhalten, ist danach nicht ausgeschlossen. Bei geringerm Wasserstoffüberschuss aber verläuft der Zusammentritt der Elemente zu rasch. Es versteht sich von selbst, dass dann die kalorimetrischen Temperaturen zu hoch ausfallen, während die thermodynamische Temperaturrechnung zu kleine Werte ergibt.

Die voranstehenden Betrachtungen lassen die Frage unbehandelt, wie es um die Bildung endothermer Produkte in der Wasserstoffknallgasflamme steht. Der Umstand, dass unser Silberapparat nicht mehr ausreicht, um das Wassergleichgewicht bei der Flammentemperatur festzuhalten, ist quantitativen Beobachtungen über die endothermen Stoffe in der Flamme hinderlich. Aber qualitativem Nachweis derselben sollte er nicht im Wege sein. Vor allem wird man erwarten, dass sich das Hydroperoxyd mit grösster Leichtigkeit aus der Flamme mit unserem Silberapparat herausziehen lässt. Man bekommt Hydroperoxyd, wie M. Traube[1]) und später C. Engler[2]) beschrieben haben, schon bei der Wasserstoffverbrennung in Luft ungemein leicht. Bedient man sich der spez. Wärmen nach Langen und berechnet mit ihrer Hilfe die bei der Verbrennung von Wasserstoff mit der theoretisch erforderlichen Luftmenge $(1 H_2 : 0{\cdot}5\, O_2 + \frac{79{\cdot}1}{20{\cdot}9}\, 0{\cdot}5\, N_2)$ maximal erreichbare Temperatur, so erhält man 2100°, wenn Wasserstoff und Luft, wie es bei den Englerschen und Traubeschen Versuchen zutraf, mit gewöhnlicher Temperatur oder mit 0° verwandt werden. Nun ist aber offenbar das Gemisch von Wasserdampf und Stickstoff, welches diese Maximaltemperatur hat, nicht imstande, H_2O_2 zu geben, weil es sauerstofffrei ist. Es muss durch Beimischung von Luft erst einen Sauerstoffgehalt erwerben, und dabei wird es seine Temperatur erniedrigen, da die Luft kalt zu dem heissen Wasserdampfstickstoffgemenge tritt. Es sieht also so aus, als ob schon erheblich unter 2000° ansehnliche Mengen Hydroperoxyd neben Wasserdampf und Sauerstoff bestehen. Da aber Hydroperoxyd eine endotherme Verbindung ist, so sollte man erwarten, dass seine Konzentration in der Flamme des stöchiometrischen Gemenges von Wasserstoff und Sauerstoff, die weit über 2000° heiss ist, recht gross ist. Wir dürfen die Temperatur der Flammen, die wir mit dem Wasserstoff—Sauerstoffverhältnis 2 : 1 bei geringem Stickstoffzusatz gebrannt haben, nach den darüber mitgeteilten Beobachtungen etwa 200° höher schätzen, als die Temperatur der entsprechenden Kohlenoxydknallgasflamme, für welche Haber und Le Rossignol 2600 und 2700° angegeben haben. Wenn wir nun auch wohl ausserstande sein mögen, die Hydroperoxydkonzentration mit unserem Silberapparat festzuhalten, welche dieser extremen Temperatur entspricht, so sollten wir doch sicherlich die leicht analytisch nachweisbaren Mengen finden, die Traube und Engler mit ihrer viel minder wirksamen Ab-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 1890 (1885).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 1109 (1900).

schreckung der relativ kalten Wasserstoffluftflamme erhalten haben. Traube und Engler haben die Wasserstoffflamme, der eine gegen Wasser, der andere gegen Eis schlagen lassen. In unserem Falle schlägt die Flamme gegen das kalte Silber des Absaugeapparates. Jedermann weiss aber, dass ein kalt gehaltenes Metall unvergleichlich geeigneter ist, eine glühende Masse rasch abzuschrecken als Wasser oder Eis. Benutzt man doch zur raschen Erkaltung glühender fester oder geschmolzener Stoffe niemals das Einwerfen in Eis oder Wasser, sondern das Eingiessen in Quecksilber oder Kupfer, weil die Ausbildung einer schlecht wärmeleitenden Dampfhülle bei Verwendung von Eis oder Wasser die Kühlwirkung herabsetzt. Um so mehr waren wir überrascht, dass es uns nicht gelang, mittels unserer Silberkapillare, die in die Wasserstoff—Sauerstoffflamme dicht über der Spitze des Innenkegels oder in einiger Höhe darüber eingesenkt war, Hydroperoxyd aus der Flamme zu gewinnen. Wir sogen die Gase durch eine ganz kleine Vorlage mit Titanschwefelsäure mehrere Minuten mit der Wasserstrahlpumpe hindurch. Das aus den Flammengasen selbst durch Niederschlagung gebildete Wasser gelangte dabei natürlich in kleinen Tröpfchen mit in die Titanschwefelsäure. In einem einzigen Falle färbte sich die Titanschwefelsäure schwach gelblich. Bei allen Wiederholungen aber blieb das Resultat unbestätigt, und die vorgelegte Lösung farblos, deren Hydroperoxydempfindlichkeit nachträglich durch absichtlichen Zusatz einer Spur Hydroperoxyd leicht dargetan werden konnte. Wir haben die qualitative Prüfung auf das Ozon und auf nitrose Produkte ausgedehnt. Nimmt man die Gase dicht über der Spitze des Innenkegels der Knallgasflamme ab, und bringt man dicht hinter die Kapillare einen Streifen Papier, der mit essigsaurer Lösung von Tetramethylparaparadiamidodiphenylmethan getränkt ist, so lässt sich keine Ozonbildung erkennen. Wurde aber die Spitze der Kapillare nicht dicht über der Spitze des Innenkegels in die Flamme gesenkt, sondern in etwas grösserer Höhe eingebracht, so konnte Ozon sofort nachgewiesen werden. Dicht über der Spitze des Innenkegels ist hier, wie in der Kohlenoxydflamme nichts von nitrosen Produkten zu erkennen, obwohl die Gase stets einen kleinen Stickstoffgehalt bei unsern Versuchen enthielten. Das zuvor erwähnte Papier, welches auch auf nitrose Produkte reagiert, blieb also völlig ungefärbt. Auch wenn eine Lösung von Sulfanylsäure und α-Naphtylamin benutzt wurde, um die Gase hindurchzusaugen, so trat bei der Abnahme dicht über der Spitze des Innenkegels nach 2 — 3 Minuten kaum eine schwache Rosafärbung auf. Sobald man aber die Abnahmestelle höher wählte, zeigte sich die

Bildung von nitrosen Produkten mit aller Deutlichkeit, wobei, ähnlich wie bei der Kohlenoxydflamme, die Ozonreaktion in einer etwas näher an der Spitze gelegenen Schicht als die Reaktion auf nitrose Produkte zu erhalten war. Der leichte Nachweis des Ozons und der nitrosen Produkte mit unserm Silberapparat stand zu dem Unvermögen mit der gleichen Vorrichtung Hydroperoxyd aus der Flamme herauszuholen, in zu auffälligem Gegensatz, als dass wir nicht neue Versuche für notwendig gehalten hätten. Es wurde an katalytische Zerstörung des Hydroperoxydes durch das Silber gedacht. Deshalb wurde eine 0·1 %ige Lösung von Hydroperoxyd durch die Silberkapillare langsam hindurchgesogen. Es ergab sich, dass der Titer der Lösung gegen Kaliumpermanganat durch diese Durchführung durch die Silberkapillare nicht geändert wurde. Darauf brachten wir 10%iges Wasserstoffsuperoxyd in einen Glaskolben und erhitzten es darin auf 70°. Durch den Boden des Kolbens führte ein Glasrohr, welches bis in den Gasraum über dem Hydroperoxyd reichte und mit diesem Gasraum durch ein kleines seitliches Loch an einer erheblich über dem Flüssigkeitsspiegel gelegenen Stelle in Verbindung stand. In diesem Glasrohre steckte der Silberapparat mit der Spitze nach oben. Am untern Ende des Silberapparates war eine kleine Glassammelkugel mit etwas Titanschwefelsäure angeschlossen. Dahinter wirkte die Wasserstrahlpumpe. Um die Entstehung eines starken Minderdruckes in dem Versuchsgefäss zu hindern, liess man Stickstoff in Blasen durch die Hydroperoxydlösung mittels eines passend angeordneten Glasrohres nachtreten. Die Anordnung schloss ein Überspritzen der Lösung in den Silberapparat aus. Mit ihrer Hilfe wurde die Titansäurereaktion in 10 Minuten deutlich und in 15 Minuten stark erhalten, während der analoge Versuch mit der Knallgasflamme binnen 1 ¼ Stunde keine Gelbfärbung lieferte. Diese Beobachtungen stehen der Vorstellung im Wege, dass in der Knallgasflamme eine erhebliche Hydroperoxydkonzentration besteht, dass aber alles Hydroperoxyd bei dem Versuche, es mit unserer Kapillare abzuziehen, zerstört wird. Damit wird unwahrscheinlich, dass in der Knallgasflamme eine hohe Gleichgewichtskonzentration an Hydroperoxyd existiert. Für die Deutung der von Traube und Engler beschriebenen Erscheinungen scheint dann die ursprüngliche Traubesche Idee besser geeignet, nach welcher das Hydroperoxyd ein Zwischenprodukt darstellt, welches sich im thermischen Ungleichgewicht befindet und unter den Versuchsbedingungen Traubes durch die Lösung in Wasser vor der Zerstörung gerettet wird. Nähere Betrachtung belehrt, dass die Arbeitsbedingungen der Herren Traube und Engler dem Festhalten eines solchen Zwi-

schenproduktes sehr günstig sind, während unsere Arbeitsbedingungen mehr zur Stabilisierung eines bei sehr hoher Temperatur beständigen Zustandes sich eignen. Bei Traube und Engler schlägt eine sehr kleine Flamme gegen einen grossen Kühlkörper. Bei uns wird ein kleiner Kühlkörper in eine vergleichsweise grosse Flamme gebracht. Im Falle von Engler und Traube ist die Flammentemperatur an sich vergleichsweise niedrig, und sie wird durch den grossen Kühlkörper noch weiter herabgedrückt. Man geht fehl, wenn man glaubt, dass Kühlkörper nicht den Temperaturanstieg während der Verbrennung, sondern nur den Temperaturabfall nach der Verbrennung beeinflusse. Damit das zuträfe, müsste die Verbrennung und der durch sie bedingte Anstieg der Temperatur unbegrenzt schnell sein. So rasch aber die chemischen Vorgänge bei hoher Temperatur auch verlaufen, so ist ihr Zeitmass nicht so klein, dass ein mächtiger benachbarter Kühlkörper nicht bereits während des Vorganges Wärme abführte und damit den Temperaturanstieg bremste. Ein sichtbares Beispiel dafür bietet die durch einen Kühlkörper entleuchtete gewöhnliche Gasflamme. Einen andern einschlägigen Fall stellt der gekühlte Hochspannungsbogen von Haber und König dar.

Der Hydroperoxydnachweis nach Traube und Engler wird also erbracht mit Hilfe einer Verbrennung bei möglichst niedriger Temperatur. Haber und Weber[1]) haben aber gezeigt, dass man von Flammen, die in ähnlicher Weise gegen kalte Flächen schlagen, sehr leicht erhebliche Mengen von Produkten einer unvollkommenen Verbrennung erhält. Danach sieht es so aus, als ob die Hydroperoxydbildung im Falle von Traube und Engler als eine Reaktion betrachtet werden muss, welche viel mehr Ähnlichkeit mit der Einwirkung gewöhnlicher kalter Luft auf Phosphor, als mit den Vorgängen in den extrem heissen Gasen der Knallgasflamme besitzt. Dieselbe Auffassung erscheint hinsichtlich des Versuches von Franz Fischer und Hans Marx möglich, die den Nachweis von Ozon und Wasserstoffsuperoxyd in einem starken Luftstrom erbringen, welcher senkrecht auf eine kleine Wasserstoffflamme geblasen wird. Ebenso ist der belehrende Versuch von Fischer und Ringe (loc. cit.) auffassbar, die eine Wasserstoffflamme mit Wasserdampf anblasen und Hydroperoxyd erhalten. Zur Prüfung des Gedankens haben wir den Versuch gemacht, recht kalte Wasserstoffflammen gegen Wasser schlagen zu lassen, indem wir Stickstoff dem Wasserstoff beimischten. Man kann bis auf vier Teile Stickstoff zu einem Teil Wasserstoff gehen, ohne dass die Flamme erlischt. Indessen kommt man damit keineswegs zu besonders günstigen Ergebnissen, gleichviel

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 3000 (1896).

ob man die Flamme gegen eine Wasserfläche richtet, ob man Wassertropfen durch sie hindurchfallen lässt oder sie auf eine dünne Wasserhaut spielen lässt, die an einer gekühlten Glasfläche herunterrieselt. Bei recht starker Stickstoffbeimischung erhält man auf das Liter verwendeten Wasserstoffs $^1/_2$ mg Wasserstoffsuperoxyd, während Traube mit reinem Wasserstoff gelegentlich auf 11 mg gelangt ist. Wir selbst haben das Traubesche Resultat annähernd reproduzieren können, wenn wir in seiner Weise vorgingen. Es sieht also zunächst so aus, als wäre die höhere Temperatur dennoch von Vorteil, aber zahlreiche Versuche haben uns zu der Überzeugung gebracht, dass die kalte Flamme nicht darum schlechteres leistet, weil sie kälter ist, sondern weil sie weniger straff ist und sich nicht in das Wasser einwühlt. Alles hängt davon ab, ob sich ein feiner Flammenstrahl ganz dicht an das Wasser herandrängen lässt. Dieser Sachverhalt ist mit der Vorstellung Traubes in gutem Einklang. Aber schwerer ist es, sich mit der Tatsache abzufinden, dass es auf die chemische Beschaffenheit der Flamme, soweit sich das beurteilen lässt, auch nicht wesentlich ankommt. Schon Traube[1]) hat gefunden, dass man mit der Kohlenoxydflamme ebenso wie mit der Knallgasflamme Hydroperoxyd erhält, wenn man sie auf Wasser spielen lässt, und wir haben aus vielfach variierten Versuchen den Eindruck gewonnen, dass der quantitative Vorzug der Wasserstoffflamme nur daran liegt, dass sich ihr eine grössere Straffheit erteilen lässt. Benutzt man eine weiche Wasserstoffflamme, die sich nicht mehr an das Wasser herandrängt als eine Kohlenoxydflamme, so findet man, nach der Stärke der Titansäurereaktion beurteilt, gleiche Resultate, und auch die Permanganattitration führt zu demselben Schlusse, indem sie Werte bis zu ungefähr 1 mg Wasserstoffsuperoxyd pro Liter Kohlenoxyd liefert. Bach[2]) hat angegeben, dass die Kohlenoxydflamme ein anderes Produkt, nämlich Überkohlensäure erzeugt. Sein Beweis für das Auftreten dieser Verbindung hat uns indessen nicht überzeugt. Er gibt zu dem Wasser, auf welches die Kohlenoxydflamme gewirkt hat, einen Tropfen verdünnte Kalilauge und einen Tropfen Kobaltchlorür und erhält eine grüne Lösung, aus der ein grüner Niederschlag sich absetzt, welcher den aktiven Sauerstoff enthält. Dieselbe Reaktion findet er mit Percarbonatlösung. Aber wenn man Wasserstoffsuperoxyd mit Kalilauge und Kobaltchlorür in passender Verdünnung versetzt, so erhält man leicht dasselbe Resultat, während bei Veränderung der Mengenverhältnisse das bekannte braune höhere Oxyd des Kobalts erhalten wird.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 1890 (1885).

[2]) Compt. rend. **124**, 951 (1897).

In feiner Verteilung und geringer Menge erscheint dasselbe gelb, und wenn es zusammen mit dem blauen Hydroxydul des Kobalts vorhanden ist, so entsteht die grüne Mischfarbe. Am schönsten erhält man nach unserer Erfahrung die Wassersoffsuperoxydbildung mit Hilfe von Kohlenoxyd, indem man unsern Kohlenoxydknallgasbrenner schräg abwärts gegen einen gewöhnlichen Speiseteller mit Wasser richtet, und die Gase nicht an der Brennermündung, sondern an der einige Zentimeter entfernten Wasseroberfläche entzündet. Man kann es leicht so treffen, dass die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung nicht ausreicht, um die Flamme von dem Wasser nach der Brennermündung zurückschlagen zu lassen. Der Gasstrom hat dann eine auf dem Wasser aufsitzende, etwa 5 cm breite brennende Front. Diese ruhige Flamme ist wenige Millimeter hoch und sehr dünn. Enthält das Wasser Titanschwefelsäure, so strömen von der Flamme überall starkgelbe Wolken in die andern Flüssigkeitsschichten ab. Benutzt man reines Wasser, unterbricht den Versuch nach wenigen Minuten und gibt dann sofort etwas Kalilauge und dann wenig Kobaltchlorür hinzu, so erhält man die bekannte, für Wasserstoffsuperoxyd kennzeichnende dunkle Fällung. Die Annahme, dass sich Überkohlensäure bildet und sofort spaltet, lässt sich natürlich nicht widerlegen. Aber der Bachsche Versuch ist jedenfalls nicht geeignet, sie zu beweisen. Die Wirksamkeit des Kohlenoxydes ist von Traube durch die Vorstellung gedeutet worden, dass aus dem Kohlenoxyd und dem Wasserdampf zunächst Wasserstoff gebildet wird, dessen unvollständige Verbrennung dann Hydroperoxyd liefert. Die Deutung ist möglich, aber angesichts des Mengenverhältnisses zum CO, in welchem das Hydroperoxyd erhalten wird, nicht ganz befriedigend. Der Umstand, dass die CO- und die H_2-Flamme die Erscheinung gleich leicht geben, die auch mit dem glühenden Nernststift[1]), mit dem Funken, im Ozonrohr[2]) und schliesslich mit β-Strahlen[3]) erhalten wird, deuten darauf hin, dass ein elektrischer Effekt bei dem Vorgang eine wesentliche Rolle spielt. Wir haben den Versuch gemacht, die Rauchgase von Flammen zwischen einem horizontalen Platindrahtnetz und einer etwa 1 cm entfernten Wasserfläche durchgehen zu lassen, während ein Gleichstromfeld von einer Stärke bis zu 6000 Volt zwischen dem Platin und dem Wasser wirkte. Dem Wasser war Titanschwefelsäure zugesetzt, und es wurde geprüft, ob die Zeit bis zum Eintritt der Gelbfärbung

---

[1]) Nernst, Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 720 (1903). Vgl. Fischer und Ringe loc. cit.

[2]) Fischer und Ringe loc. cit.

[3]) Kirnbaum, Compt. rend. **148**, 705 (1909).

von der Anlegung des Feldes und der Richtung desselben beeinflusst wurde. Es gelang nicht, einen solchen Einfluss zu konstatieren. Aber dieses negative Resultat ist nicht entscheidend, da man beim stark ionisierten Rauchgase nur schwache Felder wählen kann, wenn man nicht selbständige Strömung erhalten will, während nach dem Abklingen der Ionisation bis auf kleine Reste zwar starke Felder verwendet werden können, die Anzahl der geladenen Teilchen aber für die Hervorbringung eines Unterschiedes in der Reaktion zu gering ist. Die Herren Fischer und Marx haben gezeigt, dass zwischen Ozon und Wasserstoffsuperoxyd bei hoher Temperatur innige Beziehungen vorhanden sind. Steigt doch bei ihrer Arbeitsweise unter geeigneten Verhältnissen die Wasserstoffsuperoxydausbeute mit fallender Ozonausbeute derart, dass die Summe beider Oxydationsmittel annähernd konstant bleibt. Damit tritt die Beurteilung der thermischen Stabilitätsbedingungen des Ozons in Zusammenhang mit der Deutung der Wasserstoffsuperoxydbildung bei Flammen und mit der Auffassung, die man von der Lage des thermischen Stabilitätsgebietes des Wasserstoffsuperoxydes hegt. Nernst hat bei einer Berechnung des Hydroperoxydstabilitätsgebietes den Unterschied des Sauerstoffpotentials vom Hydroperoxydpotential zum Ausgangspunkt genommen. Das Reduktionspotential des Hydroperoxyds hat Haber zu 0·8 Volt gegen Wasserstoff angegeben. Mit Hilfe des Sauerstoffpotentials von 1·1 Volt hat er das Oxydationspotential des Hydroperoxyds daraus zu 1·4 Volt berechnet. Nernst zeigt sehr einleuchtend, dass ein so kleiner Unterschied von 0·3 Volt zwischen dem Sauerstoffpotential und dem Hydroperoxydpotential abnorm hohe Hydroperoxydkonzentrationen neben Wasser und Sauerstoff bei erhöhter Temperatur im Gasraum erwarten lässt. Er betrachtet den Haberschen Wert darum als einen Grenzwert, erhöht die Differenz beider Potentiale auf 0·375 Volt und berechnet damit plausible Zahlen für das Hydroperoxydgleichgewicht in der Gasphase. Nun hat aber die neuere Entwicklung unserer Anschauung über das Sauerstoffpotential zu dem Werte 1·23 Volt geführt, der mit dem ungeänderten Haberschen Reduktionspotential des Hydroperoxyds von 0·8 Volt verknüpft, für das Oxydationspotential dieses Stoffes bereits 1·66 Volt und für die Differenz von Oxydationspotential und Sauerstoffpotential 0·43 Volt liefert. Benutzen wir diesen Wert, so rückt das Beständigkeitsgebiet des Hydroperoxyds in der Gasphase zu sehr hohen Temperaturen hinauf. Wir setzen:

$$\log K_p = \log \frac{p^2_{H_2O_2}}{p^2_{H_2O} \cdot p_{O_2}} = -\frac{44320}{4 \cdot 56\, T} + \text{konst.}$$

und bestimmen die Konstante mittels des Wertes:

$$\log K_{p\,291^0\,\text{abs.}} = -35{\cdot}943$$

zu $-2{\cdot}54$. Den Wert $\log K_{p\,(291)} = -35{\cdot}943$ erhalten wir mit Hilfe der von Nernst angegebenen Überlegung, indem wir die Differenz von 0·43 Volt für das Oxydationspotential des Hydroperoxyds und das Sauerstoffpotential zugrunde legen und von der Nernstschen Angabe Gebrauch machen, nach der für verdünntes Wasserstoffsuperoxyd die Konzentration in der Dampfphase 20mal kleiner, als in der Flüssigkeitsphase ist. Mit dieser Näherungsrechnung finden wir

K	abs. Temp.	$p_{H_2O_2}$ in Atm. für $p_{H_2O} = p_{O_2} = 0.1$ Atm.
$10^{-5.5}$	3285	$5{\cdot}63 \,.\, 10^{-5}$
10^{-6}	2808	$3{\cdot}17 \,.\, 10^{-5}$
$10^{-6.5}$	2455	$1{\cdot}78 \,.\, 10^{-5}$
10^{-7}	2178	$1{\cdot}0 \,.\, 10^{-5}$
10^{-8}	1780	$0{\cdot}32 \,.\, 10^{-5}$

Vielleicht wäre es richtiger 0·45 Volt zu nehmen, denn der bekannte Wert von 1·68 Volt für den Zersetzungspunkt des Wassers, der von Haber schon lange mit dem als Oxydationspotential von H_2O_2 in Zusammenhang gebracht wurde, ist offenbar mit dem Oxydationspotential von H_2O_2 identisch.

Die Rechnung ist von Unsicherheiten nicht frei, worauf Herr Nernst selbst hingewiesen hat. Aber jedenfalls lehrt sie, dass die thermodynamische Betrachtung winzige thermische Gleichgewichtskonzentrationen bei 2800 bis 2900° nicht ausschliesst. Auch die Nernstsche Näherungsformel, die wir bei der gleichartigen Ozonrechnung gestreift haben, liefert dasselbe Resultat. Setzen wir die Grösse, welche Herr Nernst mit dem Namen der chemischen Konstante belegt hat, für Hydroperoxyd gleich 3, so erhalten wir:

$$\log \frac{p_{H_2O_2}}{p_{H_2O} \cdot p_{O_2}^{1/2}} = -\frac{4848}{T} - 0{\cdot}882 \log T - 2{\cdot}10$$

und für $T = 3000^0$ abs. folgt

$$\frac{p_{H_2O_2}}{p_{H_2O} \cdot p_{O_2}^{1/2}} = 10^{-6.857}.$$

Damit ergibt sich aber für den volumenprozentischen Gehalt des Hydroperoxydes in einem Gase von Atmosphärendruck, in welchem der Wasserdampfdruck gleich dem Sauerstoffdruck 0·1 Atm. beträgt, die winzige Grössenordnung von 10^{-7}.

Ehe man sich ein vollkommenes Bild davon machen kann, unter welchen Verhältnissen die miteinander innig verknüpften endothermen Produkte Ozon und Wasserstoffsuperoxyd in heissen Gasen als stabile Gleichgewichtsteilnehmer von merklicher Konzentration auftreten, und wann sie instabile Zwischenpunkte sind, die unter den Versuchsbedingungen in einer über dem thermischen Gleichgewichtswert befindlichen Konzentration festgehalten werden, wird es, wie man aus dem Vorstehenden entnimmt, neuer Untersuchungen bedürfen. Nach unserer Ansicht ist die Vorstellung fruchtbar, dass in heissen Gasen oberhalb 2500° die Volumenionisation einen Umfang anzunehmen beginnt, der die Rolle der geladenen Gasteilchen für die chemischen Vorgänge sehr wichtig macht. Dieselben vergleichsweise grossen Ionisationen, welche unsere Gase in der Nähe von 3000° aufweisen, finden wir schon 1000° und mehr darunter an der Oberfläche fester glühender Stoffe und in den eigentlichen Explosionszonen brennender Gasgemische. Von solchen Explosionszonen ist der grüne Innenkegel der Bunsenflamme, wenn dieselbe mit starkem Primärluftzusatz brennt, die nahe gelegenste und bekannteste. Für diese Explosionszone lässt sich ein Einfluss der Ionisation auf den chemischen Vorgang der Wassergaseinstellung nachweisen. Die Wassergasgleichgewichtseinstellung wird nämlich in diesem stark ionisierten Gasgebiet ausserordentlich beschleunigt. Wir glauben, dass das Studium der elektrischen Erscheinungen in sehr heissen Flammen und an weissglühenden Oberflächen unerlässlich ist, um die chemischen Vorgänge in diesem Gebiete richtig zu überblicken.

§ 6. Zusammenfassung.

In der voranstehenden Arbeit wurden die Ergebnisse beschrieben, die sich bei Fortsetzung der Versuche von Haber und Le Rossignol an der Kohlenoxydknallgasflamme ergeben haben. Es zeigte sich, dass der Wasserdampfgehalt eine Rolle spielt, und dass man mit befeuchtetem Kohlenoxyd besonders regelmässige Werte erhält, welche auf dieselben Werte für die Temperaturen führen, die Haber und Le Rossignol angegeben haben. Weiter ergab sich, dass, je grösser der Teildruck des Sauerstoffs im Flammengase wird, um so stärker ein endothermes Produkt sich geltend macht, welches aus dem Sauerstoff sich bildet. Qualitativ konnte Ozon in der Flamme nachgewiesen werden. Die Ausdehnung der Untersuchung auf die Acetylenflamme leitete zu der Bestätigung des Schlusses, dass der Dissociationszustand der Gase in der Kohlenoxydknallgasflamme durch die Zusammensetzung der abgesogenen Proben so weit richtig dargestellt wird, als nicht der Einfluss

des endothermen aus Sauerstoff entstehenden Produktes die Verhältnisse trübt. Weiter ergab sich, dass die von uns benutzte Vorrichtung, um die Gase aus der Flamme zu gewinnen, die Bildung von Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff wesentlich unvollkommener hintanzuhalten vermag als die Vereinigung von Kohlenoxyd und Sauerstoff zu Kohlensäure. Das Studium der Wasserstoffsauerstoffflamme bestätigte dies. Wir gewinnen aus dieser Flamme mit unserer Abschreckungsvorrichtung Gase, welche nicht dem Gleichgewichte bei der Flammentemperatur, sondern demjenigen einer tiefern auf dem Abkühlungswege durchlaufenden Temperatur angehören. Qualitativ ist in der Wasserstoffsauerstoffflamme ebenfalls Ozon nachzuweisen. Dagegen bereitet der Nachweis von Wasserstoffsuperoxyd Schwierigkeiten. Eine theoretische Erörterung führt zu dem Schlusse, dass die thermischen Gleichgewichtsgehalte für Ozon und für Wasserstoffsuperoxyd nicht notwendig bei den Flammentemperaturen bereits erhebliche Werte haben müssen. Bei allen drei Flammen entstehen nitrose Produkte, deren Konzentration am Flammensaum am grössten ist. Bei der Acetylensauerstoffflamme, welche am meisten nitrose Produkte liefert, wurde in vorläufiger Art festgestellt, dass die nitrosen Produkte, berechnet auf Stickoxyd im Rauchgase, etwas über 4 Volumina auf 100 Volumina Kohlensäure ausmachen. Was die Temperatur der drei untersuchten Flammen angeht, so ist die Kohlensäureknallgasflamme die kälteste, die Acetylenknallgasflamme die heisseste. Für die Kohlenoxydsauerstoffflamme nehmen wir in Übereinstimmung mit Haber und Le Rossignol eine Temperatur von wenig über 2600° an, die Wasserstoffsauerstoffflamme halten wir für 200° heisser, legen ihr also 2800 bis 2900° bei. Die Acetylensauerstoffflamme, welche sich mit der von uns angegebenen Einrichtung bei allen Mischungsverhältnissen gefahrlos brennen lässt, dürfte beim theoretischen Verhältnis von Acetylen und Sauerstoff die Temperatur von 3000° überschreiten.

Wir halten dafür, dass die elektrische Dissociation in den Flammengasen von 2500° aufwärts für das Verständnis der chemischen Verhältnisse vornehmlich von Bedeutung ist.

Bücherschau.

Die Autochromphotographie und die verwandten Dreifarbenrasterverfahren von E. König (Photographische Bibliothek, Bd. 23). 60 S. Berlin, G. Schmidt, 1908. Preis M. 1.20.

Das Schriftchen stellt eine sachgemässe Beschreibung der angegebenen Verfahren dar, bei welchem das Verfahren von Lumière ganz im Vordergrunde steht. Die Literatur über diesen Gegenstand ist ausserordentlich gross und enthält meist die gleichen Dinge, so dass es kaum mehr möglich ist, die einzelnen Werke besonders zu kennzeichnen. Jedenfalls wird der Leser auch in diesem die gesuchte Auskunft finden. *W. O.*

Einführung in die Kolloidchemie. Ein Abriss der Kolloidchemie für Studierende, Lehrer und Fabrikleiter von V. Pöschl. 47 S. Dresden 1908, Th. Steinkopff. Preis M. 1.50.

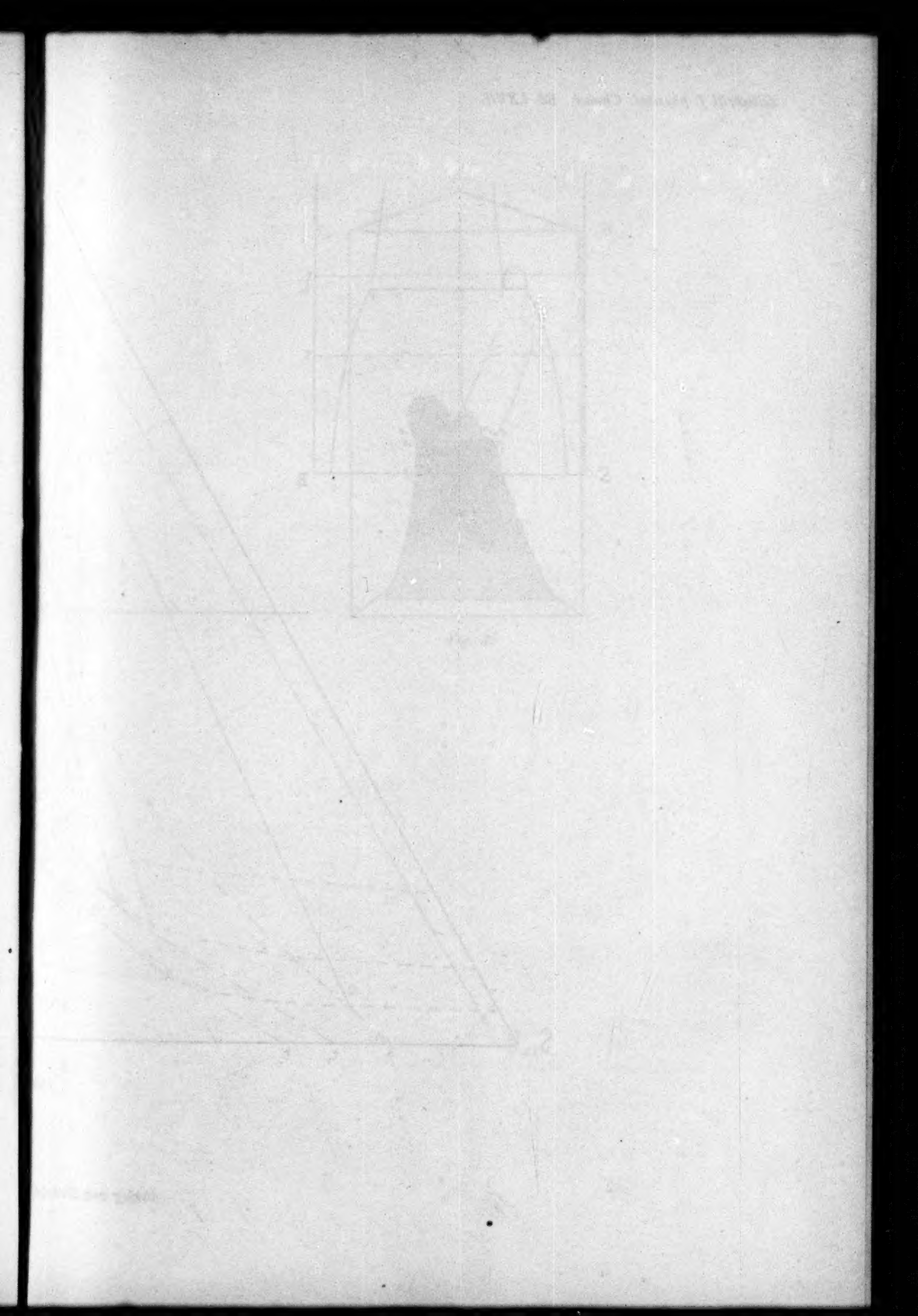
Wie schon der geringe Umfang erkennen lässt, handelt es sich hier um eine allererste Einführung, die nur in flüchtiger Weise die Hauptpunkte des ausgedehnten Gebietes berührt. Sie wird also nur für den genügen, der ungefähr wissen möchte, um was es sich in der Lehre von den Kolloiden handelt, nicht aber für den, der irgendwie ernste Arbeit darin zu leisten hat. So wird sich seine Verbreitung wohl auch auf die Befriedigung der angegebenen Art des Bedürfnisses beschränken. *W. O.*

Kolloidchemische Studien am Eiweiss von W. Pauli. 28 S. Th. Steinkopff, Dresden 1908. Preis M. 1.—.

Es handelt sich um die Separatausgabe einer Arbeit, welche in der Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide erschienen war und eine interessante Untersuchung von der Hand eines Forschers bringt, der zu den ersten Arbeitern auf dem jungen Gebiete gehört. Durch diese Beschaffenheit entzieht sich das Heft einer inhaltlichen Berichterstattung und Kritik an dieser Stelle, und es muss ein Hinweis auf die Möglichkeit der Bereicherung der Kolloidabteilung in der Bibliothek genügen. *W. O.*

Die moderne Theorie der physikalischen Erscheinungen (Radioaktivität, Ionen, Elektronen) von A. Righi. Aus dem Italienischen übersetzt von B. Dessau. Zweite Auflage, 253 S. Leipzig 1908, J. A. Barth. Preis M. 4.80.

Die erste deutsche Auflage dieses sehr nützlichen Werkchens ist vor so kurzer Zeit (**59**, 252) angezeigt worden, dass der Leser darauf verwiesen werden darf. Die vorliegende zweite deutsche Auflage ist nach der dritten italienischen hergestellt und noch weiter um die inzwischen erschienenen Arbeiten vermehrt worden. Hierbei hat insbesondere das Kapitel von den radioaktiven Erscheinungen eine bedeutende Erweiterung erfahren. Das früher ausgesprochene günstige Urteil kann wiederholt werden. *W. O.*



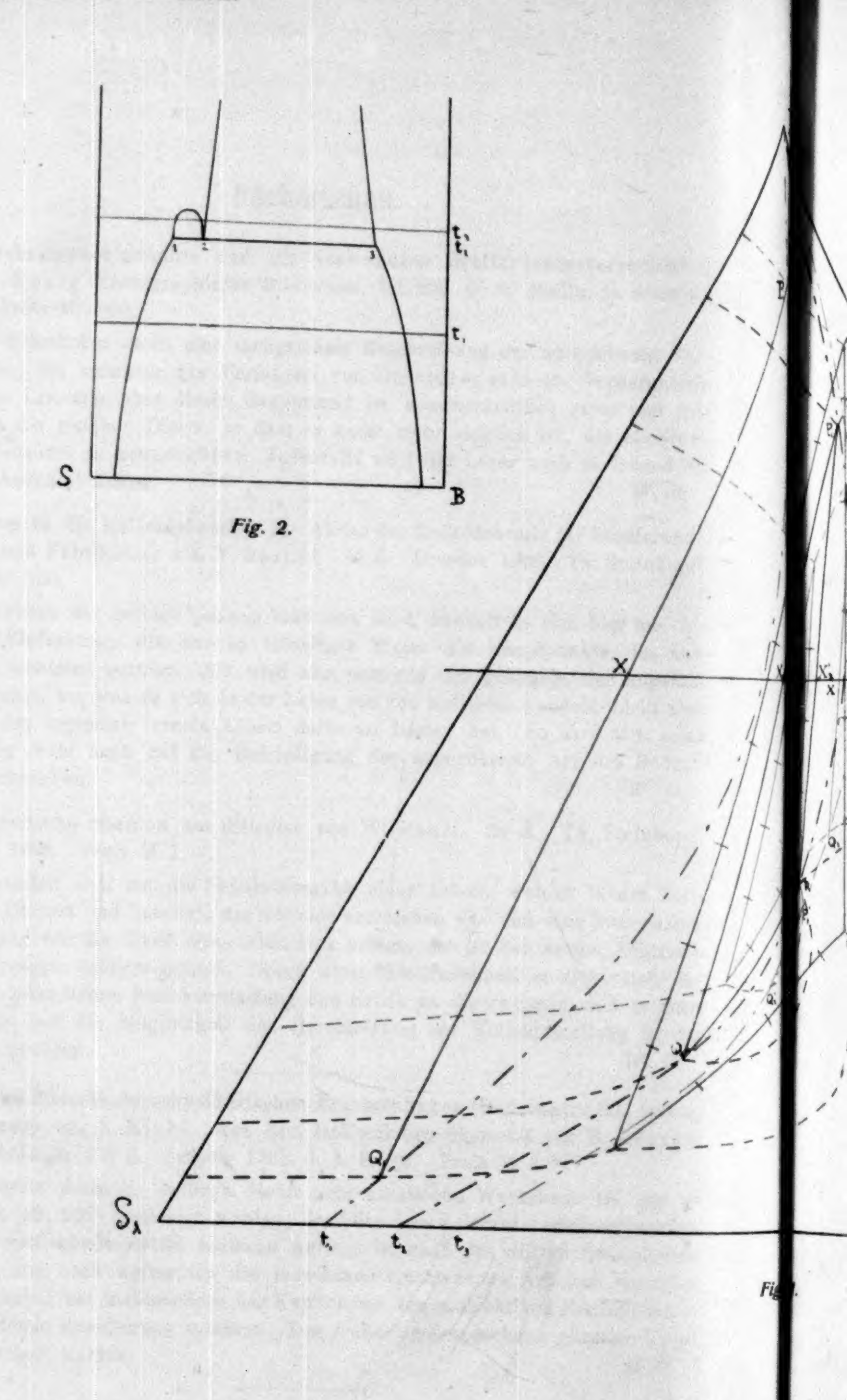


Fig. 2.

Fig. 1.

Verlag von Wilhelm Engelmann

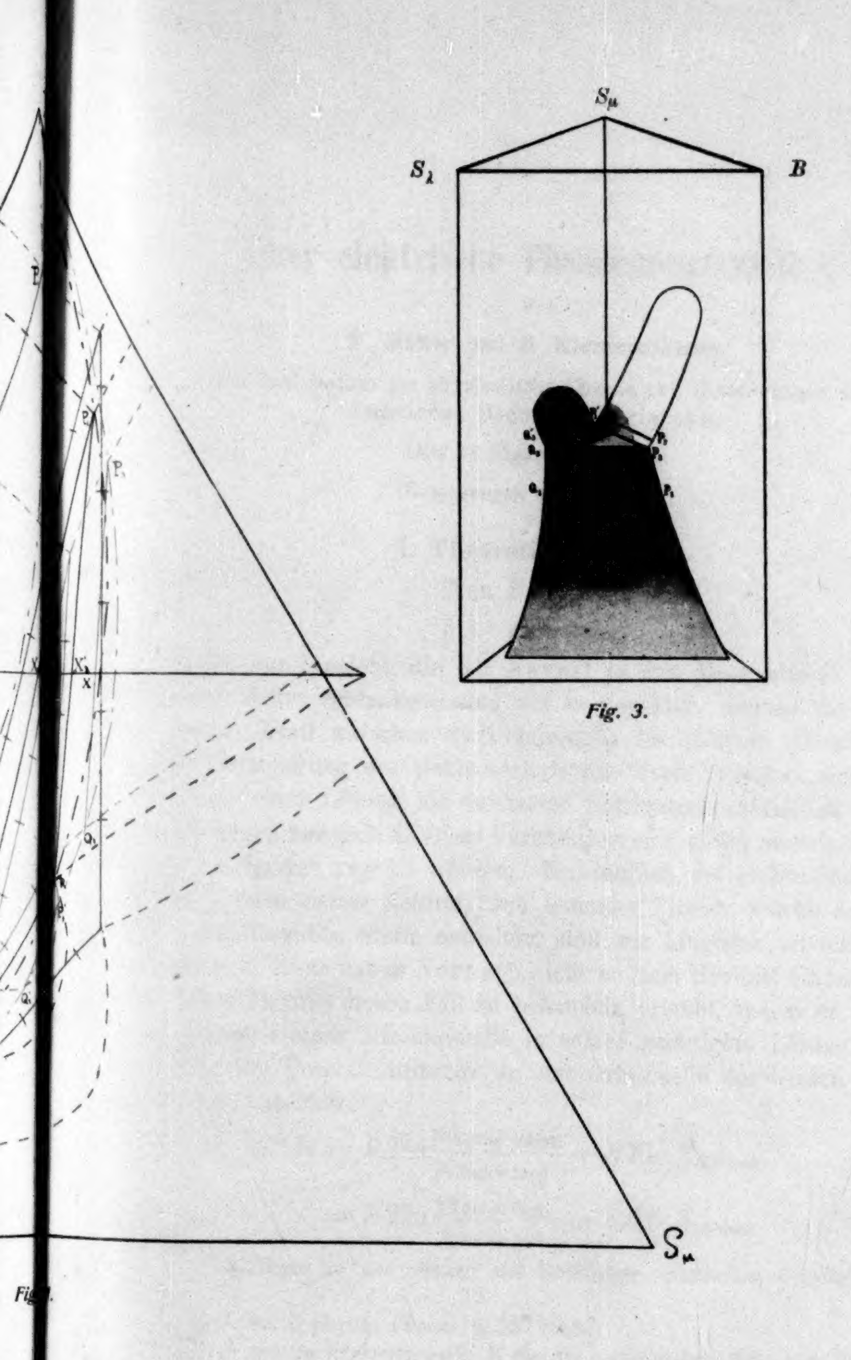
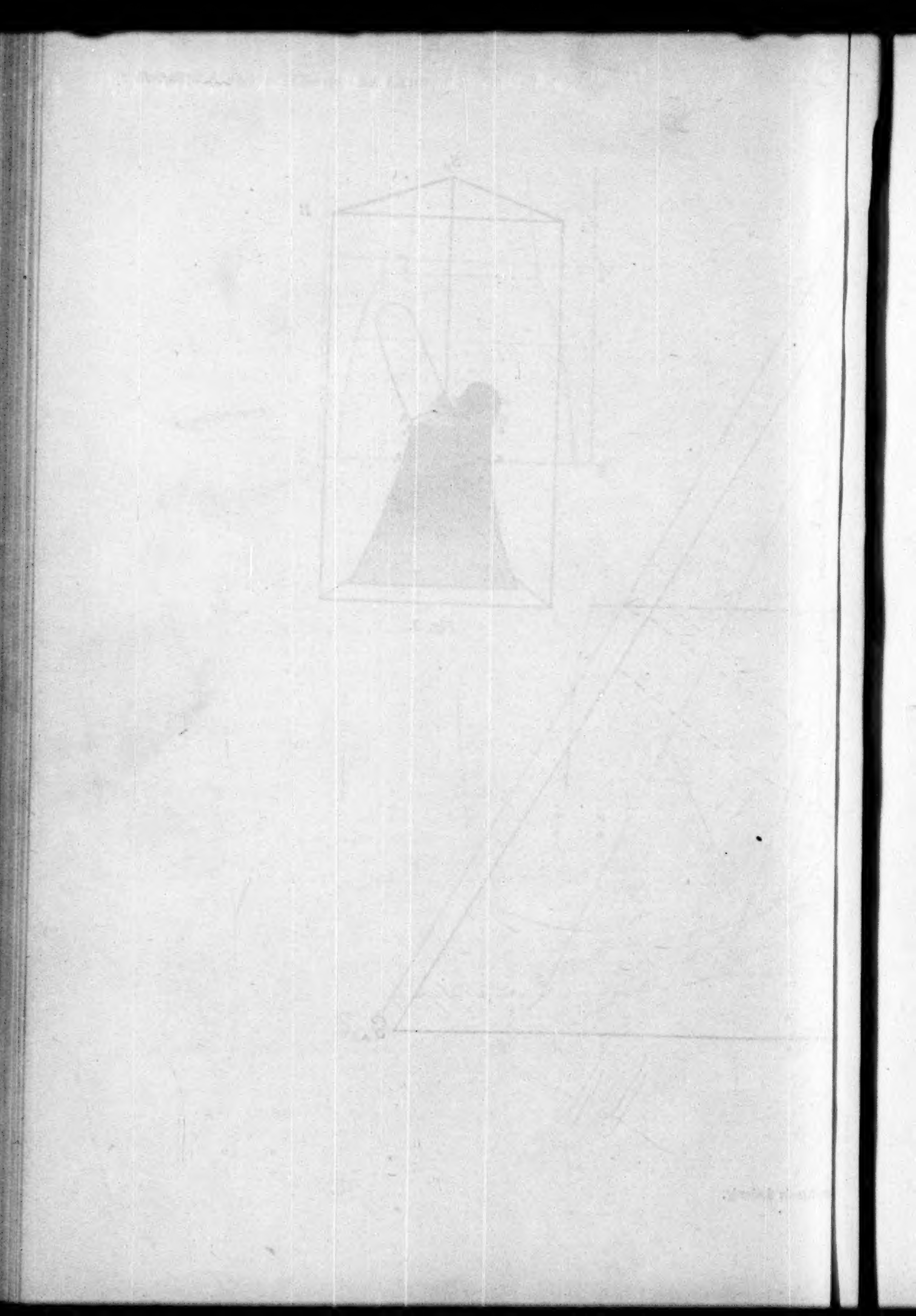


Fig. 3.

Fig. 1.

[Wi]lhelm [E]ngelmann in Leipzig.



Über elektrische Phasengrenzkräfte[1]).

Von

F. Haber und Z. Klemensiewicz.

(Aus dem Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Karlsruhe.)

(Mit 14 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 13. 4. 09.)

I. Theoretischer Teil.

(Von F. Haber).

§ 1. Einleitung.

Dank der Einsicht, die wir Nernst in den Mechanismus der galvanischen Kette verdanken, sind wir in der Lage, sowohl die elektromotorische Kraft zwischen zwei Lösungen im gleichen Lösungsmittel als die Veränderung der elektromotorischen Kraft zwischen einer Elektrode und einer Lösung als isotherme Konzentrationsfunktion der beteiligten Ionen anzugeben. Diese Verhältnisse sind in der mannigfaltigsten Weise erfolgreich geprüft worden. Hinsichtlich der elektrischen Kraft an der Grenze zweier elektrolytisch leitender Phasen, welche denselben Stoff oder dieselben Stoffe enthalten, sind wir hingegen unvollkommen unterrichtet. Zwar hat es Nernst[2]) nicht an dem Hinweis fehlen lassen, dass seine Theorie diesen Fall zu behandeln erlaubt, indem er an dem Sonderbeispiel eines Mischkristalls in seiner gesättigten Lösung gelehrt hat, dass die Potentialdifferenz an der Grenzstelle der beiden Phasen durch die Ausdrücke[3]):

$$E = RT\ln\frac{p_{(\text{Kation gelöst})}}{p_{(\text{Kation fest})}} + RT\ln K_{(\text{Kation})}$$

$$= RT\ln\frac{p_{(\text{Anion fest})}}{p_{(\text{Anion gelöst})}} - RT\ln K_{(\text{Anion})}$$

[1]) Vorgetragen in der Sitzung der Karlsruher chemischen Gesellschaft am 28. Jan. 1909.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 9, 137 (1892).

[3]) Hier wie im folgenden steht E für die elektromotorische Kraft, R für die Gaskonstante im elektrischen Mass, T für die absolute Temperatur, ln für den natürlichen Logarithmus.

gegeben wird, in welchem die osmotischen Drucke p auf jedes beteiligte Kation und Anion bezogen werden dürfen, dessen spezifischer Teilungskoeffizient mit $K_{(\text{Kation})}$, bzw. $K_{(\text{Anion})}$ bezeichnet wird. Aber bei diesem Hinweis hat es sein Bewenden gehabt. In der Tat konnte es scheinen, als ob die Phasengrenzkräfte, wie wir sie kurz bezeichnen wollen, eben durch diese formelmässige Fixierung der Feststellung entzogen und zugleich ihrer Bedeutung entkleidet seien. Denn wenn man den Ausdruck verallgemeinert, indem man für einen Elektrolyten mit dem Anion S' und dem Kation $M^{\cdot}$, der in zwei Phasen I und II verteilt ist, setzt:

$$E = RT \ln \frac{p^{\text{I}}_{M^{\cdot}}}{p^{\text{II}}_{M^{\cdot}}} + K' = RT \ln \frac{p^{\text{II}}_{S'}}{p^{\text{I}}_{S'}} + K''$$

und diesen Ausdruck näher erwägt, so ist man geneigt anzunehmen, dass die Quotienten $p^{\text{I}}_{M^{\cdot}}/p^{\text{II}}_{M^{\cdot}}$ und $p^{\text{II}}_{S'}/p^{\text{I}}_{S'}$ allgemein von den osmotischen Drucken $p^{\text{I}}_{M^{\cdot}}$ und $p^{\text{I}}_{S'}$ unabhängig sind. In diesem Falle reduziert sich aber E auf eine isotherme Konstante, zu deren Bestimmung sich kein Zugang bietet. Tauchen wir nämlich Elektroden aus dem Metall M in das zweiphasige System [1])

$$\begin{matrix} & a & & b & & c & \\ M & & \overset{\text{I}}{MS} & & \overset{\text{II}}{MS} & & M, \end{matrix}$$

so ist bei bestehendem Verteilungsgleichgewicht die Gesamtkraft Null, und die Kraft bei b, welche die eben erläuterte isotherme Konstante darstellt, ist der Differenz der Kräfte bei a und c gleich. Da wir aber diese Differenz nicht zu ermitteln wissen, so bleibt uns auch jene Konstante unzugänglich. Weiter werden bei Messungen in Systemen, welche nach dem Schema

$$\overset{\text{I}}{MS} \quad \overset{\text{II}}{MS} \quad \overset{\text{I}}{MS}$$

zusammengesetzt sind, und die sich links und rechts von II durch die Konzentration von MS unterscheiden, die Phasengrenzkräfte sich hinwegheben [2]). Bei Messungen aber, bei welchen zwei Lösungen verschiedener Salze in demselben Lösungsmittel durch ein fremdes, nicht

---

[1]) Hier und im folgenden bedeutet $\overset{\text{I}}{MS}$ eine Lösung des binären Elektrolyten MS im Lösungsmittel I und $\overset{\text{II}}{MS}$ eine Lösung desselben Elektrolyten im Lösungsmittel II. Die Lösungsmittel sind so beschaffen, dass das System zweiphasig ausfällt. Vollständige Mischbarkeit von I und II ist also voraussetzungsgemäss ausgeschlossen.

[2]) Man vgl. darüber Ann. d. Physik [4] **26**, 953 Anm. und die spätere ausführlichere Erörterung dieses Punktes in der vorliegenden Abhandlung.

vollständig mischbares Lösungsmittel getrennt werden, wird zwar ein Unterschied der Phasenkräfte bestehen, aber nicht als isotherme Konzentrationsfunktion des einen und andern Salzes angebbar sein, so dass wir unsere theoretische Voraussage über die Phasengrenzkräfte auf die Angabe beschränken müssten, dass bei Veränderung der benutzten Salze auch im allgemeinen andere Phasengrenzkräfte und andere isotherme Differenzen derselben auftreten.

Über diesen Standpunkt werden wir nicht hinausgeführt, indem wir die Beziehungen näher diskutieren, welche die Verteilungskoeffizienten der Ionen $M^{\cdot}$ und S' mit den Dissociationskonstanten eines Salzes MS in den aneinander grenzenden, im Verteilungsgleichgewicht stehenden Phasen und mit dem Verteilungskoeffizienten des undissociierten Bestandteiles verbinden, oder indem wir mit dem Begriffe der freien Energie jeder Ionenart eine neue Grösse einführen, die für die Einheitskonzentration der Ionen isotherm konstant ist.

Es ist leicht ersichtlich, dass diese Verhältnisse in ein anderes Licht rücken, wenn die Voraussetzung sich nicht als allgemein gültig erweist, dass die Quotienten $p^{\mathrm{I}}_{M^{\cdot}}/p^{\mathrm{II}}_{M^{\cdot}}$ und $p^{\mathrm{II}}_{S'}/p^{\mathrm{I}}_{S'}$ unabhängig von den osmotischen Drucken $p^{\mathrm{I}}_{M^{\cdot}}$ und $p^{\mathrm{I}}_{S'}$ sind. Einen Fall, in welchem diese Voraussetzung in der Tat nicht gilt, habe ich früher theoretisch behandelt und in Gemeinschaft mit Beutner[1]) gezeigt, dass sich Elemente bauen lassen, die einem berechenbaren Unterschied der Phasengrenzkräfte ihre E. K. verdanken. Im nächsten Paragraphen wird darauf zurückzukommen sein.

Eine andere Gruppe solcher Fälle bildet den Gegenstand dieser Mitteilung.

Diese Gruppe von Fällen ist besonders nahe mit Erscheinungen verknüpft, welche der Physiologie angehören, weil sie Kräfte mit umfasst, welche an halbdurchlässigen Membranen auftreten.

Hinsichtlich der Verhältnisse an halbdurchlässigen Membranen besteht eine bemerkenswerte Unsicherheit. Traube[2]) hat diese Membranen als Atomsiebe gedeutet, und Ostwald[3]) hat versucht, diesen Gedanken durch Verknüpfung mit der Arrheniusschen Theorie zu verbessern, indem er, den nicht ionisierten Anteil als belanglos nehmend, die Membranen als reine Ionensiebe auffasste. Diese Vorstellung ist von

[1]) F. Haber, Ann. d. Physik [4] **26**, 947 (1908). Ausführliche Versuchsangabe siehe bei R. Beutner, Dissertation, Karlsruhe 1908. „Neue galvanische Elemente".

[2]) Archiv f. Anatomie u. Physiologie 1867, 87.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **6**, 71 (1890).

Tammann[1]), Walden[2]) und Nernst[3]) sicherlich mit Recht bekämpft worden, ohne dass dieser Widerspruch die Physiologen gehindert hätte, von dem Begriffe der selektiven Ionenpermeabilität weitgehenden Gebrauch zu machen. Die Undeutlichkeit des Zustandes im Innern und an den Grenzen einer Schicht von endlicher Dicke, welcher selektive Ionenpermeabilität zugeschrieben wird, hat mich veranlasst, von der Benutzung dieses Begriffes abzusehen und nur das Verteilungsgleichgewicht der undissociierten Stoffe zwischen zwei Phasen, die Dissociationskonstanten der Stoffe und die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen in beiden Phasen als klare Grundvorstellungen zu benutzen.

Das physiologische Interesse an dem behandelten Gegenstand ist mir vor allem in einer Abhandlung von Max Cremer[4]): „Über die Ursache der elektromotorischen Eigenschaften der Gewebe zugleich ein Betrag zur Lehre von den polyphasischen Elektrolytketten", entgegengetreten. Cremer betont, dass Phasengrenzkräfte zwischen Elektrolyten in Verbindung mit den innerhalb der einzelnen Elektrolytphasen herrschenden Kräften, welche aus der Ungleichheit der Ionenbeweglichkeiten hervorgehen, prinzipiell geeignet sind, alle im Organismus auftretenden Ströme zu erklären. Ausgehend von einem Helmholtzschen Versuch, der Glas zwischen zwei wässerigen Lösungen als Elektrolyt verwendet hatte, und von den Nernst-Riesenfeldschen Beobachtungen[5]) an Phenollösungen, die zwischen wässerige Lösungen geschaltet waren, beschreibt er ferner eine Reihe auffälliger Beobachtungen über elektromotorische Kräfte, die Phenol, Glas und Nitrobenzol vornehmlich zwischen neutralen und sauren Flüssigkeiten entstehen lassen. Man wird finden, dass die in der vorliegenden Abhandlung mitgeteilten Überlegungen und Versuche diese Beobachtungen in einer Art aufklären, welche ihr physiologisches Interesse nicht vermindert.

In erster Linie erscheinen die hier behandelten Kräfte geeignet, zwei Tatsachen zu verbinden, welche bisher in der Physiologie des Muskels ohne Zusammenhang miteinander gelehrt werden. Die eine dieser Tatsachen wird in dem Satz ausgedrückt, dass eine tätige Muskelstelle stets negativ gegen eine ruhende ist. Die andere besteht in der sauren Reaktion des tätigen Muskels. Die hier vorgebrachten Überlegungen und die anschliessenden Versuche lehren,

[1]) Göttinger Nachrichten 1891, Nr. 6, 213.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **10**, 699 (1892).
[3]) Archiv f. d. ges. Physiologie **122**, 307 (1908).
[4]) Zeitschr. f. Biologie **47**, 562 (1906).
[5]) Ann. der Physik [4] **8**, 616 (1902).

dass an Phasengrenzen saure Reaktion negative Ladung der Phase hervorbringt, welche sich wie eine gewöhnliche wässerige Lösung verhält. Im Falle des Muskels ist diese Phase offenbar durch die Flüssigkeit gegeben, in welcher die Muskelfibrillen eingebettet sind (Sarkoplasma), und in welche wir beim elektrophysiologischen Versuch die unpolarisierbaren Elektroden bringen, welche zum Messinstrument leiten. Die Muskelfibrillen selbst sind als eine zweite Phase aufzufassen. Für die Ausbildung der Kräfte ist es nicht nötig, dass die Fibrillen semipermeabel sind. Es genügt, dass im Innern der Fibrillen die Reaktion annähernd neutral bleibt, wenn die umgebende Flüssigkeit merklich sauer wird. Dabei ist nicht gemeint, dass etwa wegen einer Langsamkeit des Aciditätsausgleichs zeitweilig ein Aciditätsunterschied bestehen soll, sondern dass wegen der Phasenverschiedenheit von Fibrille und umgebender Flüssigkeit (Sarkoplasma) ein verschieden saurer Zustand beider beim Verteilungsgleichgewichte bestehen soll. Für diese und für andere elektrophysiologische Betrachtungen auf Grund der im folgenden entwickelten Sätze ist die Tatsache von besonderer Bedeutung, dass nach unserer besten Kenntnis[1]) das Blut und die meisten Körpersäfte der physikochemischen Neutralität, (d. h. Konzentrationen der $H^{\cdot}$-Ionen = Konzentration der OH'-Ionen) ungemein nahe kommen. Änderungen der Acidität oder Alkalität, welche einer Änderung der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration um 2—3 Zehnerpotenzen entsprechen, werden in grossen neutralen Flüssigkeitsmassen durch chemischanalytisch eben wahrnehmbare Spuren von Säure und Alkali bewirkt, während sie in gleich grossen Massen merklich saurer und merklich alkalischer Lösungen grosse Zusätze von Säure und Alkali verlangen. Nun ruft aber eine Änderung der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration um 2—3 Zehnerpotenzen eine sehr erhebliche Änderung der Phasengrenzkräfte hervor, die von der Grössenordnung der Zehntelvolt ist. Wegen der neutralen Beschaffenheit der Körperflüssigkeit genügt also der chemische Umsatz kleiner Stoffmengen, um eine Säuremenge zu erzeugen, die zur Hervorbringung der hier behandelten elektromotorischen Kräfte ausreicht. So wird durch die Neutralität des Blutes und der verwandten Körperflüssigkeiten der Stoffwechsel im Organismus in den Stand gesetzt, mit besonderer Leichtigkeit elektrische Kräfte hervorzubringen. Die Anwesenheit von Salzen schwacher Säuren und schwacher Basen ändert nichts daran, dass bei gegebenem Quantum der Flüssigkeit ($H^{\cdot}$-Ionen = 10^{-7}-norm.) der zur Änderung der $H^{\cdot}$-Ionenkonzen-

[1]) Die Literatur bringt Jacques Loeb Vorlesungen über die Dynamik der Lebenserscheinungen, Leipzig 1906, S. 140, ausführlichere Darstellung siehe bei Hoeber, Physikalische Chemie der Zelle, Leipzig 1906, S. 146.

tration um 2—3 Zehnerpotenzen nötige Säure-, bzw. Alkalizusatz nahe am neutralen Punkte besonders klein ist. Die Empfindlichkeit der Phasengrenzkräfte im neutralen Punkte gegen Änderungen der Acidität führt uns schliesslich dazu, den wichtigsten Vorgang des Lebens der höhern Organismen, die Kohlensäureerzeugung, als Quelle von Änderungen der Phasengrenzkräfte anzusprechen. Der Unterschied in der Kohlensäurespannung des venösen und des arteriellen Blutes wird freilich relativ gering angegeben[1]). Aber die Kohlensäurekonzentration im venösen Blut ist ein durch Diffusion ausgeglichener Wert, welcher nicht ausschliesst, dass an den Erzeugungsstellen der Kohlensäure zeitweilig lokale erheblich höhere Beträge bestehen. Eine starke Veränderlichkeit der Kohlensäuretension an den Phasengrenzen der Gewebe erlaubt viele elektrophysiologischen Erscheinungen auf die hier behandelten Kräfte zurückzuführen.

Keine Änderung der elektrischen Phasengrenzkraft ist möglich ohne eine Änderung der Oberflächenspannung. Diese Überlegung ruft die Betrachtungen in Erinnerung, welche Bernstein[2]) im Anschluss an Quincke der Möglichkeit gewidmet hat, die Muskelkraft aus Änderungen der Oberflächenspannung an der Grenze der festen Aufbauelemente des Muskels gegen die umhüllende Flüssigkeit zu deuten. Wird durch eine kleine Änderung der Wasserstoffionenkonzentration die elektromotorische Kraft an einer zuvor neutralen Grenze erheblich geändert, so wird nach dem bekannten für die Theorie des Kapillarelektrometers und der Tropfelektrode grundlegenden Zusammenhange auch die Oberflächenkraft empfindlich beeinflusst. Die Bernsteinschen Ausführungen kommen auf den Schluss hinaus, dass die nachweisliche Oberfläche der Muskelfibrillen nicht ganz ausreicht, um die Muskelkraft durch wahrscheinliche Werte der Änderung der Oberflächenspannung zu deuten. Bernstein nimmt darum feinere Struktur der phasenverschiedenen Aufbauelemente an, als sie der Muskel dem Mikroskop zu erkennen gibt. Wenn seine Deutung richtig ist, nach der die Muskelkraft eine Folge der Änderung der Oberflächenspannung ist, so bringen die hier vorgetragenen Überlegungen die Verbindung zwischen der Änderung der Oberflächenspannung und der chemischen Tätigkeit des Muskels, in dem sie in einer geringen Aciditätsänderung die zureichende Quelle für eine erhebliche Änderung der Phasengrenzkraft und damit für eine Änderung der Oberflächenspannung erkennen lassen. Die Anschauung vom Zusammenhang des chemischen Vorganges mit der mechanischen Leistung des Muskels ist

---

[1]) Hoeber, Physikalische Chemie der Zelle, Leipzig 1906, S. 154.

[2]) Pflügers Archiv für die gesamte Physiologie **85**, 271 (1901) und **122**, 129 (1908), sowie Naturwissenschaftl. Rundschau 1901, 413 und 1904, 197.

dann dahin zu fassen, dass Säureproduktion die elektrische Phasengrenzkraft ändert, dass diese elektrische Veränderung eine solche der Oberflächenspannung bedingt, und dass die Veränderung der Oberflächenspannung die mechanische Deformation des Muskels herbeiführt. Auf diese Weise entsteht ein in allen Teilen physikochemisch klarer Zusammenhang, und die Lücke, welche zwischen chemischen Ursachen und mechanischen Wirkungen bei physiologischen Erscheinungen besteht — eine Lücke, die wir durch die Angabe, dass die chemische Veränderung einen „Reiz" übt, nicht schliessen, sondern höchstens verdecken — wird wenigstens in einem Falle beseitigt. Freilich ist damit nicht etwa das Gesamtverhalten des Muskels gegen chemische Einwirkungen erklärt. Die Wirkungen der Neutralsalze und der fettlösenden Stoffe, über welche viele Beobachtungen und theoretische Darlegungen in der biochemischen Literatur zu finden sind, bleiben ausserhalb des hier betrachteten Zusammenhangs[1]).

Wieweit die eben für den Muskel erläuterte Auffassung auf den Nerv übertragbar ist, hängt davon ab, ob bei ihm dieselben für den Muskelstrom zuvor erläuterten Bedingungen gegeben sind. Anscheinend weiss man darüber weniger Bescheid als beim Muskel, doch sind erhebliche Gemeinsamkeiten im Verhalten nach der physiologischen Literatur vorhanden[2]).

Jede neue Vorstellung, welche chemische Veränderungen in der unmittelbaren Nachbarschaft von Phasengrenzen mit elektrischen Kräften und infolgedessen mit Veränderungen der Oberflächenspannung in Zusammenhang bringt, wird naturgemäss die Frage wecken, ob nicht die chemotaktischen Erscheinungen mit ihrer Hilfe zu deuten sind. Dass man die Bewegungen der niedrigst organisierten Lebewesen durch Änderungen ihrer Oberflächenspannung gegen das umgebende Medium im Prinzip erklären kann, haben Lehmann[3]) und Quincke[4]) ausgeführt. Rhumbler[5]) hat dann Fälle von Amöbenbewegung mit rückläufiger Randströmung geschildert, welche ganz augenscheinlich so aufzu-

[1]) Es sei angemerkt, dass Jacques Loeb (loc. cit. 130), der die Salzreize auf den Muskeln vornehmlich studiert hat, die Wichtigkeit von Säurespuren ebenfalls betont.

[2]) Vgl. den Froschversuch bei Jacques Loeb, loc. cit. S. 137. Es sei auch darauf hingewiesen, dass das Bredigsche Modell des Nervenreizes die besondere Empfindlichkeit gegen Säure und Alkali aufweist (Biochemische Zeitschr. **6**, 322 (1907), mit Wilke ebenda **11**, 67 (1908), Antropoff Zeitschr. f. physik. Chemie **62**, 513 (1908).

[3]) Molekularphysik **1**, 271 (1888).

[4]) Sitz.-Ber. d. Berl. Akad. 1888, 791.

[5]) Zeitschr. f. wissensch. Zoologie **83**, 1 (1905).

fassen sind. Für den Fall fehlender Randrückströmung lässt sich, wie er gezeigt hat, die Oberflächenspannungstheorie der Bewegung ebenfalls verteidigen. Man kann sich die Chemotaxis danach so denken, dass ein chemischer Stoff, der von einer Seite her in eine Amöbensuspension eindringt, den Teilchenschwarm in Bewegung setzt, weil er die Oberflächenspannung jedes Teilchens an der Zutrittsseite, wo er konzentrierter ist, und an der Austrittsseite, wo er verdünnter ist, anders beeinflusst. Bei der Kleinheit der Teilchen muss freilich die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Konzentration ungemein gross sein. Bei manchen niedrig organisierten Lebewesen, z. B. bei den Paramaecien, treten nun unter der Wirkung von Säurespuren, welche von einer Seite her in die Suspension dieser Organismen hineindringen, Bewegungen ein. Die Erklärung derselben ist unter den Physiologen strittig. Vom physikalischen Standpunkte aus ist eine mögliche Erklärung in dem hier entwickelten Kraftzusammenhang gegeben, da gerade in der Nähe des neutralen Punktes kleine Unterschiede der Acidität erhebliche Unterschiede der Phasengrenzkraft und damit der Oberflächenspannung herbeizuführen befähigt sind. In diesem Zusammenhange sei daran erinnert, dass bereits v. Lerch[1]) damals überraschende Einflüsse einer Aciditätsänderung auf die Oberflächenspannung an der Phasengrenze zweier Flüssigkeiten in der Nähe des neutralen Punktes bemerkt und vermutungsweise mit einer Änderung der elektrischen Kräfte in Zusammenhang brachte, ohne diesen Zusammenhang indessen näher zu kennzeichnen. In der Mannigfaltigkeit der chemotaktischen Erscheinungen bilden freilich diejenigen, welche durch Wasserstoffionen bewirkt werden nur eine kleine Gruppe. Dagegen würde, wie es scheint, ein grösseres Gebiet sich in einfacher Weise mit Hilfe der Phasengrenzkräfte und ihrer Änderungen verstehen lassen, wenn sich zeigen liesse, dass Oxydations- und Reduktionsmittel die Wirkungen von Säure und Alkali an Phasengrenzen zu vertreten vermögen. Es lassen sich einige theoretische Überlegungen angeben, welche diese Vertretbarkeit denkbar machen. Da aber passende Beispiele noch fehlen, so mag es mit einer ganz kurzen Andeutung der theoretischen Überlegung genug sein. Wenn der elektrische Strom von einer elektrolytisch leitenden Phase in eine zweite übertritt, so kann das Faradaysche Gesetz durch den Durchtritt von Ionen durch die Phasengrenze befriedigt werden. Bei näherer Überlegung findet man aber, dass dies nicht der einzige Weg ist, um das Faradaysche Gesetz zu erfüllen. Die Phasengrenze kann vielmehr auch eine Eigenschaft haben, welche wir als doppelseitige Elek-

[1]) Ann. d. Physik (4) **9**, 434.

trodenfunktion bezeichnen wollen. Wir verstehen darunter, dass sie sich so verhält, als ob sie aus einer Scheibe eines unangreifbaren Metalls bestände, welche die Phasen trennte. An einer solchen wird auf der einen Seite Oxydation und auf der andern Reduktion in dem durch das Faradaysche Gesetz definierten Umfange eintreten. Die doppelseitige Elektrodenfunktion der Phasengrenze konkurriert mit der Überwanderung der Ionen aus einer Phase in die andere. Welcher von beiden Vorgängen eintritt, hängt davon ab, mit welchem der kleinere Arbeitsaufwand verknüpft ist. Zur Versinnlichung dient die Vorstellung, dass die früher beschriebene Scheibe siebartig gelocht ist, so dass der Strom durch diese Löcher oder durch das Material dieser Scheibe verkehren kann. Besteht an der Phasengrenze hinsichtlich des elementaren Sauerstoffs und des Wasserstoffs Verteilungsgleichgewicht, und besteht in beiden Phasen zwischen diesen Gasen und zwischen dem Wasser, von dem wir annehmen, dass es ein Bestandteil beider Phasen ist, dauernd thermodynamisches Gleichgewicht, so ist es gleichgültig und nicht unterscheidbar, ob der Durchgang des Stromes durch die Phasengrenze durch Betätigung der doppelseitigen Elektrodenfunktion oder durch Überwanderung geschieht. Man kann sich aber mit Hilfe von oxydablen und reduzierbaren Stoffen den Fall so zurechtlegen, dass beim Durchgang des Stromes auf der einen Seite der Phasengrenze Reduktion, auf der andern Oxydation zu erwarten ist, und mittels einer nichtwässerigen Schicht zwischen zwei wässerigen Lösungen, die sich durch ihr Oxydationspotential unterscheiden, lässt sich dann in Beachtung des Umstandes, dass die Einstellungsgeschwindigkeit der Oxydations- und Reduktionspotentiale in beiden Phasen für dasselbe System sehr ungleich sein kann, dasselbe elektromotorische Verhalten erreicht denken, wie durch eine Platinplatte, welche die beiden wässerigen Lösungen trennt. Die experimentelle Verwirklichung dieses Falles dürfte auch für andere physiologische Erscheinungen von Bedeutung sein. Bei den im folgenden entwickelten theoretischen Überlegungen und experimentellen Beobachtungen bleibt dieser weiterer Untersuchung vorbehaltene Punkt ausser Betracht.

§ 2. Säure-Alkalikräfte an Phasengrenzen.

In einer frühern Abhandlung wurde die Theorie der Kräfte gegeben, welche an der Grenze zweier elektrolytisch leitender Phasen sitzen, welche beide dasselbe Metallsalz enthalten, falls in der einen Phase die Konzentrationen der Kationen und Anionen einzeln, in der andern aber nur deren Produkt konstant ist. Die Grenze eines festen elektrolytisch leitenden schwerlöslichen Salzes gegen eine elektrolytisch

leitende gesättigte Lösung dieses Salzes erfüllt diese Bedingung. Sei MS das Salz, $M^{\cdot}$ das Kation, S' das Anion, so sind in der festen Phase die Konzentrationen $C_{M^{\cdot}}$ und $C_{S'}$ einzeln, in der Lösung hingegen ist das Produkt (Löslichkeitsprodukt) $C_{M^{\cdot}} \cdot C_{S'}$ konstant. Es wurde die Kette betrachtet

$$\overset{a}{M - MS(f)} \overset{c}{-} \overset{b}{MS(gg) - M}$$

(f = fest, gg = gesättigt gelöst). Die Gesamtkraft der Kette ist thermodynamisch Null, die Einzelkräfte a und b erfüllen die Bedingungen

$$E_a = \text{konst}_a$$

$$E_b = -RT \ln C_{M^{\cdot}} + \text{konst}_b$$

$$E_c = E_b - E_a = -RT \ln C_{M^{\cdot}} + \text{konst}_c.$$

Der Ausdruck für E_c ist der Form nach identisch mit jenem, welcher nach Nernst für eine Metallelektrode aus dem Metall M in Kontakt mit einer Lösung des Salzes MS gilt. Dem Werte nach ist er durch den abweichenden Betrag der Konstante konst$_c$ davon unterschieden. Mit Benutzung der Nernstschen Lösungstensionsvorstellung erläutert besagt er, dass sich die Phasengrenze verhält, als bestände sie aus dem Metall M mit geändertem Lösungsdruck. Dieser neue Wert des Lösungsdrucks wäre gleich dem des Quotienten aus dem Lösungsdrucke des Metalls P_b in der Phase $MS(gg)$ geteilt durch den Lösungsdruck P_a desselben in der Phase $MS(f)$, das Ganze multipliziert mit der unveränderlichen Ionenkonzentration $C_{M^{\cdot}(f)}$.

Ein weiteres Interesse gewinnen diese Überlegungen, wenn sie vom Gelösten auf das Lösungsmittel übertragen werden. Wegen der vornehmlichen Wichtigkeit des Wassers als Lösungsmittel wollen wir die Betrachtung an Wasserphasen durchführen. Wir denken also Wasser in zwei Phasen, von denen die erste eine gewöhnliche wässerige Lösung, die zweite eine elektrolytisch leitende Wasserphase anderer Art sein möge, die mit der ersten auf alle Fälle hinsichtlich der Temperatur und des Wasserdampfdrucks identisch sein soll. Eine solche zweite Phase könnte z. B. aus Eis bestehen, sie kann aber auch eine flüssige oder feste Lösung von Wasser in einem Fremdstoff, z. B. in Glas, Benzol usw.[1]) darstellen. Wir legen die Bedingung zugrunde, dass in

---

[1]) Die mögliche Ausdehnung auf hier zunächst nicht behandelte Fälle sei durch Hinweis auf die Abhandlungen von Knoblauch, Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 225 (1902) von Perrin, Journ. Chim. phys. **2**, 601 (1904) und **3**, 50 (1905) und von Freundlich und Mäkelt, Zeitschr. f. Elektrochemie **15**, 161 (1909) wenigstens angedeutet.

der zweiten Phase die Konzentration der OH'-Ionen und der $H^{\cdot}$-Ionen einzeln konstant sein soll. In der ersten Phase ist bekanntlich nur das Produkt $C_{H^{\cdot}} . C_{OH'}$ konstant. Für dieses Produkt wollen wir die Werte setzen, die Heydweiller[1]) neuerdings für verschiedene Temperaturen angegeben hat

$t =$	0°	10°	18°	25°	50°	100°
$10^{14} k_w =$	0·116	0·281	0·59	1·04	5·66	58·2

Wir betrachten die Kette

$$\overset{b}{H_2 - H_2O} \overset{c}{-} \overset{a}{H_2O - H_2}$$

$$\underbrace{\text{I}}_{OH'.H^{\cdot} = 1{\cdot}04 . 10^{-14}} \qquad \underbrace{\text{II}}_{\substack{H^{\cdot} = \text{konst.} \\ OH' = \text{konst.}}}$$

Der Wasserstoffdruck an beiden Elektroden sei identisch und invariabel. Die Gesamtkraft ist notwendig Null, da die Wasserstoffdrucke und die Dampfdrucke überall dieselben sind. Die Einzelkräfte sind:

$$\begin{aligned} E_b &= -RT \ln C_{H^{\cdot}} + \text{konst.}_b \\ E_a &= \text{konst.}_a \\ \hline E_b - E_a = E_c &= -RT \ln C_{H^{\cdot}} + \text{konst.}_c \end{aligned} \tag{1}$$

Die Grenze verhält sich, als ob sie aus Wasserstoff von abweichendem Lösungsdruck bestände. Halten wir daran fest, dass der Wasserstoffdruck über beiden Elektroden identisch ist, erlauben wir demselben aber, verschiedene Werte anzunehmen, so bleibt E_c ungeändert. Benutzen wir die Nernstsche Lösungstensionsvorstellung, so ist[2]):

$$\text{konst.}_c = RT \ln \frac{P_{H(b)}}{P_{H(a)}} C_{H^{\cdot}(\text{II})} .$$

Hier ist $P_{H(b)}$ die Lösungstension im Medium I und $P_{H(a)}$ im Medium II. Dieselbe Betrachtung lässt sich mittels Sauerstoffelektroden ausführen und führt auf:

$$E_c = +RT \ln C_{OH'} + \text{konst.}_{c'} . \tag{2}$$

Diese Formel ergibt sich auch aus (1), indem wir mittels:

$$C_{OH'} . C_{H^{\cdot}} = k_w^1$$

den Wert $C_{H^{\cdot}}$ durch $k_w^1 / C_{OH'}$ substituieren. Damit folgt auch, dass die Konstanten konst.$_c$ und konst.$_{c'}$ sich um $RT \ln k_w^1$ unterscheiden.

Die Phasengrenze verhält sich also auch, als ob sie aus Sauerstoff von eigenartigem Lösungsdruck bestände. Dieser Doppelcharakter ist nicht überraschend, da er jeder Wasserstoff- und Sauerstoffelektrode wegen des thermodynamischen Gleichgewichts:

[1]) Ann. der Physik [4] 28, 512 (1909).

[2]) Man vgl. Abel, Zeitschr. f. physik. Chemie 56, 612 (1906).

$$C_{H_2}^2 . C_{O_2} \rightleftarrows K C_{H_2O}^2$$

eigen ist.

Wir denken uns nun die Phase II auf beiden Seiten begrenzt von der Phase I nach folgendem Schema:

I	c	II	c'	I
H_2O	|	H_2O	|	H_2O
(alkalisch)		$H^{\cdot} =$ konst. $OH' =$ konst.		(sauer)

An den Grenzen bestehen die Kräfte:

$$E_c = -RT \ln C_{H^{\cdot}_{(I_a)}} + \text{konst.}_c$$

$$E_{c'} = -RT \ln C_{H^{\cdot}_{(I_S)}} + \text{konst.}_c$$

Das Vorzeichen bezieht sich in beiden Fällen auf die Phase I. Das Zeichen $C_{H^{\cdot}_{(I_S)}}$ stellt die $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration in der Säure, das Zeichen $C_{H^{\cdot}_{(I_a)}}$ im Alkali dar. Die Differenz beider Kräfte:

$$E_c - E_{c'} = RT \ln \frac{C_{H^{\cdot}_{(I_S)}}}{C_{H^{\cdot}_{(I_a)}}} \tag{3}$$

belehrt uns, um wieviel I_a positiv gegen I_S ist.

Diese Differenz (3) ist identisch mit der Kraft der sogenannten Säurealkalikette

H_2	wässerige Säure	wässeriges Alkali	H_2

wenn in der letztern das Kontaktpotential zwischen beiden Flüssigkeiten ausser acht gelassen wird. Diese Kraft lässt sich aus dem Wert:

$$C_{OH'} . C_{H^{\cdot}} = k_w^I$$

berechnen, wie zuerst Ostwald[1]) gezeigt hat, und beträgt für gleiche Ionennormalität von Säure und Alkali, z. B. bei 25°

Ionennormalität von Säure und von Alkali	E. K. Volt
1	0·825
10^{-1}	0·707
10^{-2}	0·589
10^{-3}	0·471
10^{-4}	0·353
10^{-5}	0·235
10^{-6}	0·117

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 11, 521 (1893).

Diese Kraftdifferenz besteht in unserem Falle zwischen der Säure und dem Alkali. Bei der gewöhnlichen Säurealkalikette ist das nicht der Fall. Bei ihr ist die Potentialdifferenz von Säure und Alkali vielmehr sehr klein. Sie entsteht lediglich aus der Ungleichheit der Ionenbeweglichkeit in den beiden wässerigen Lösungen und ist aus den Ansätzen von Nernst[1]) und nach den Entwicklungen von Henderson[2]) berechenbar. Nernst hat sie für $^1/_1$-norm. Salzsäure und $^1/_1$-norm. Natronlauge, die zwischen sich $^1/_2$-norm. Chlornatriumlösung an der Kontaktstelle entstehen lassen, zu 0·0654 Volt bei 18°, Löwenherz[3]) für verdünnte äquivalente Lösungen von Salzsäure und Natronlauge bei Zwischenschiebung von Chlorlithiumlösung zu 0·0468 Volt bei 25° abgeleitet. Diese Kraft ist so gerichtet, dass das Alkali um ihren Wert positiv gegen die Säure ist. Dieselbe Richtung der Kraft besteht auch in unserem Falle. Auch in unserem Falle ist das Alkali positiv, die Säure negativ. Aber dieser Unterschied ist viel grösser, selbst wenn die Acidität und Alkalität nur ein Millionstel Normalität entspricht. Als Folge davon ergibt sich ein sehr verschiedenes Verhalten, wenn wir Wasserstoffelektroden von identischem Wasserstoffdruck in die Säure und in das Alkali senken. In unserem Falle entsteht dann die Kombination

	b	I	c	II	c'	I	b'	
H_2	—	H_2O (alkalisch)	|	H_2O $H^{\cdot} =$ konst. $OH' =$ konst.	|	H_2O (sauer)	—	H_2

Denken wir uns eine Wasserstoffelektrode, welche denselben Wasserstoffdruck wie die beiden Endelektroden hat, in II gesenkt, so hat diese nach den frühern Darlegungen gegen jede von beiden Endelektroden thermodynamisch die Kraft Null. Folglich haben die beiden Endelektroden die Kraft Null auch gegeneinander. Dieses Resultat kommt zustande, indem die an den Endwasserstoffelektroden lokalisierten Kräfte E_b und $E_{b'}$ eine Kraftdifferenz

$$E_b - E_{b'} = RT \ln \frac{P_H}{C_{H^{\cdot}(I_a)}} - RT \ln \frac{P_H}{C_{H^{\cdot}(I_s)}} = RT \ln \frac{C_{H^{\cdot}(I_s)}}{C_{H^{\cdot}(I_a)}} \quad (4)$$

ergeben, welche der Kraftdifferenz $E_c - E_{c'}$ entgegengesetzt gleich ist.

Nehmen wir diese Wasserphase II hinweg, so sitzt an der dadurch entstehenden Berührungsstelle der wässerigen Lösungen die verhältnis-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **14**, 155 (1894).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **59**, 124 (1907).

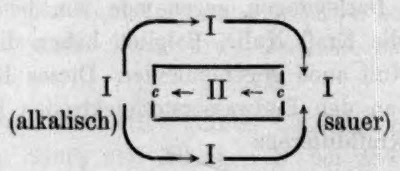
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **20**, 283 (1896).

mässig sehr kleine von der Acidität und Alkalität praktisch wenig abhängige Nernstsche Kontaktkraft, und wir messen die Kraftdifferenz $E_b - E_{b'}$, vermindert um diesen kleinen Wert. Das umgekehrte Verhältnis ergibt sich, wenn wir Elektroden anwenden, die keine nennenswerten neuen Kräfte in unser System hineintragen. Eine solche Anordnung ist z. B.

I		I	*c*	II	*c'*	I		I
0·1-norm.	*b*	H_2O		H_2O		H_2O	*b'*	0·1-norm.
KCl	—	(alkalisch)		$H^{\cdot}$ = konst.		(sauer)	—	KCl
$HgCl$				OH' = konst.				$HgCl$
Hg								Hg

Zu der Kraftdifferenz $E_c - E_{c'}$ (Gleichung (3) treten hier zwei kleine, nach Nernst-Planck berechenbare Kontaktpotentiale E_b und $E_{b'}$, von denen sowohl das eine wie das andere die Kraftdifferenz $E_c - E_{c'}$ schwächt. Beide zusammen machen rund 0·06 Volt aus, so dass wir die zuvor in der Tabelle angegebenen Werte, um diese kleine Differenz vermindert, an den Quecksilberelektroden finden. Dabei ist das Quecksilber auf der Alkaliseite, wie sich aus dem früher Gesagten ergibt, positiv. Nehmen wir in dieser Kombination die Phase II hinweg, so finden wir zwischen den Endelektroden eine Kraft, die nahezu Null ist, weil das Kontaktpotential an der Grenze von Säure und Alkali den gegengerichteten Kontaktpotentialen bei *b* und *b'* fast genau (für 0·2-norm. $NaOH$ und 0·2-norm. HCl streng genau) gleich ist.

Denken wir die Phase II allseitig begrenzt von der Phase I und an der einen Seite



sauer, an der andern alkalisch, so fliesst in der Anordnung ein positiver Strom im Sinne der Pfeile so lange, bis die Differenz Säure—Alkali geschwunden ist. Im Innern der Phase II besorgen die Ionen des Wassers die elektrolytische Leitung.

Die Phase II ist durchlässig für Wasser und seine Ionen. Säureanionen und Basiskationen können in ihr voraussetzungsgemäss keine Konzentrationen haben, welche verglichen mit den Ionenkonzentrationen $C_{H^{\cdot}(II)}$ und $C_{OH^{\cdot}(II)}$ messbar gross sind. Diese Bedingung wird erfüllt, wenn Säure und Alkali ins Innere der Phase II überhaupt nicht ein-

dringen und folglich auch nicht hindurchdringen können. Wasserphasen, welche für Säure und Alkali streng undurchdringlich und mithin streng für Wasser halbdurchlässig sind, erfüllen die Bedingung. Die behandelten Kräfte treten also an den Grenzen streng semipermeabler Phasen auf. Indessen wird der Bedingung prinzipiell auch genügt, wenn Säure und Alkali in der Phase II zwar löslich, aber in ihr nicht dissociiert sind. In diesem Falle vermögen Säuren, wie Alkalien die Phase II zu durchdringen. Die strenge Halbdurchlässigkeit stellt also eine hinreichende, aber keine notwendige Bedingung dar.

In der Behandlung des Falles ist $C_{H^\cdot(\mathrm{II})}$ und $C_{OH'(\mathrm{II})}$ derselben Konstante gleichgesetzt. Dies ist nicht notwendig, da die Phase II ihrem Wesen nach ein saurer oder alkalischer Stoff sein kann. Doch wollen wir die einfachere Vorstellung, dass die Phase II ihrem Wesen nach ein neutraler Isolator ist, der nur durch das gelöste Wasser Leitvermögen gewinnt, auch im weitern benutzen.

§ 3. **Erste Erweiterung der Ableitung.**

Wir lassen die Annahme fallen, dass die Ionen $H^\cdot$ und OH' einzeln in der Phase II ihre Konzentration bewahren, und verlangen nur, dass ihr Produkt:

$$C^{\mathrm{II}}_{H^\cdot} \cdot C^{\mathrm{II}}_{OH^\cdot} = k^{\mathrm{II}}_w$$

eine isotherme Konstante sein soll. Wir führen aber vorerst als Beschränkung ein, dass alle Ionen der Phase II hinsichtlich der Beweglichkeit übereinstimmen, so dass Konzentrationsunterschiede zwischen verschiedenen Schichten der Phase II keine Kontaktpotentiale entstehen lassen. Wir betrachten unter diesen Voraussetzungen das System:

I	c	II		c'	I
alkalisch	|	alkalisch	sauer	|	sauer

und unterscheiden die sauren und alkalischen Gebiete I_s, II_s, II_a, I_a beider Phasen. An den Phasengrenzen soll Verteilungsgleichgewicht bestehen. Innerhalb II besteht ein Diffusionsstrom, welcher Säure und Alkali von den Grenzen her nach der Mitte und eventuell Salz von der Mitte nach den Grenzen führt, falls es nicht beim Entstehen unlöslich ausfällt. Zwei Wasserstoffelektroden (oder Sauerstoffelektroden) von identischem Gasdruck, die bei I_s und II_s oder bei I_a und II_a eingetaucht werden, ergeben nach früher vorgebrachten Überlegungen stets die Kraft Null. Werden die beiden Wasserstoffelektroden bei II_s und II_a eingetaucht, so zeigen sie nach bekannten Prinzipien von Nernst unter den angegebenen Voraussetzungen die Kraft:

$$E_{\rm II} = RT \ln \frac{C_{H^\cdot}(\rm II_S)}{C_{H^\cdot}(\rm II_a)}. \tag{5}$$

Dieselbe Kraft muss notwendig auftreten, wenn wir die eine Elektrode von $\rm II_S$ nach $\rm I_S$, die andere von $\rm II_A$ nach $\rm I_A$ versetzen, da zwei gleiche Gaselektroden in $\rm II_S$ und $\rm I_S$ und anderseits in $\rm II_A$ und $\rm I_A$, wie erörtert, gegeneinander keine Kraftdifferenz aufweisen. Anderseits besteht, nachdem die Elektroden in $\rm I_S$ und $\rm I_A$ gebracht sind, an der einen und andern die Kraft:

$$E_S = RT \ln \frac{P_{\rm I}}{C_{H^\cdot}(\rm I_S)} \text{ und: } E_A = RT \ln \frac{P_{\rm I}}{C_{H^\cdot}(\rm I_a)}$$

und diese Kräfte geben die Differenz:

$$E_{\rm I} = RT \ln \frac{C_{H^\cdot}(\rm I_S)}{C_{H^\cdot}(\rm I_a)}.$$

Befinden sich die Elektroden in $\rm I_S$ und $\rm I_a$, so setzt sich die zwischen ihnen bestehende Gesamtkraft aus 4 Einzelwerten zusammen, von denen je einer an der Berührungsfläche der Elektroden mit dem Elektrolyten und die beiden letzten an den Phasengrenzen c und c', ihren Sitz haben. Die beiden ersten Einzelwerte haben die eben angegebene Differenz $E_{\rm I}$. Die Differenz der beiden letzten sei $E_{c'c}$. Alle vier ergeben den Wert der Kette $E_{\rm I} - E_{c'c}$, von dem wir gezeigt haben, dass er die Beziehung erfüllen muss:

$$E_{\rm II} = E_{\rm I} - E_{c'c}. \tag{6}$$

Daraus folgt mit Hilfe von (5):

$$E_{c'c}{}^{1)} = - RT \ln \frac{C_{H^\cdot}(\rm II_S)}{C_{H^\cdot}(\rm II_a)} + RT \ln \frac{C_{H^\cdot}(\rm I_S)}{C_{H^\cdot}(\rm I_a)}. \tag{7}$$

Führen wir unsere frühere engere Bedingung ein:

$$C_{H^\cdot}(\rm II_S) = C_{H^\cdot}(\rm II_a),$$

so geht (7) in unsere frühere Formel (3) über, welche danach als spezieller Fall in (7) eingeschlossen ist.

Um die Eigenschaften von (7) näher kennen zu lernen, wird sich empfehlen, dass wir zunächst den einfachern Fall des folgenden Systems betrachten:

---

[1]) oder:

$$E_{c'c} = - RT \ln \frac{C_{H}(\rm II_S)}{C_{H^\cdot}(\rm I_S)} + RT \ln \frac{C_{H^\cdot}(\rm II_a)}{C_{H^\cdot}(\rm I_a)}.$$

I	c	II		c'	I
stärker sauer (Zeichen I_{SS})		stärker sauer (Zeichen II_{SS})	schwächer sauer (Zeichen II_S)		schwächer sauer (Zeichen I_S)

Die Voraussetzungen seien die frühern. Wir erhalten wiederum Formel (7), nur dass an Stelle von I_S und II_S überall I_{SS} und II_{SS} an Stelle von I_a und II_a überall I_S und II_S steht.

Wir entwickeln nun die Gleichungen der elektrolytischen Dissociation für beide Medien, indem wir zur Vereinfachung einwertige Säureanionen annehmen.

$$C_{An'(I)} \cdot C_{H\cdot(I)} = K_{D(I)} \cdot C_{\text{und}(I)} \tag{8}$$

$$C_{An'(II)} \cdot C_{H\cdot(II)} = K_{D(II)} \cdot C_{\text{und}(II)}, \tag{9}$$

ferner benutzen wir den Verteilungssatz in der Form:

$$C_{\text{und}(I)} = \psi C_{\text{und}(II)}. \tag{10}$$

Die Bedingung der Elektroneutralität im Phaseninnern liefert:

$$C_{An'(I)} + C_{OH'(I)} = C_{H\cdot(I)} \tag{11}$$

$$C_{An'(II)} + C_{OH'(II)} = C_{H\cdot(II)}. \tag{12}$$

Ist der Elektrolyt in beiden Phasen und an beiden Grenzen so beschaffen, dass wir in diesen Ausdrücken für die Elektroneutralität $C_{OH'(I)}$ und $C_{OH'(II)}$ vernachlässigen dürfen, so ergibt sich, dass die Differenz der an den Phasengrenzen lokalisierten Kräfte, also der Wert $E_{c'c}$ Null ist. Denn es wird in diesem Fall aus (8) und (11), bzw. (9) und (12):

$$C_{H\cdot(I)} = \sqrt{K_{D(I)} \cdot C_{\text{und}(I)}}$$

$$C_{H\cdot(II)} = \sqrt{K_{D(II)} \cdot C_{\text{und}(II)}}.$$

Also:

$$\frac{C_{H\cdot(I)}}{C_{H\cdot(II)}} = \sqrt{\psi \frac{K_{D(I)}}{K_{D(II)}}} = \text{konst.}$$

und mithin:

$$\frac{C_{H\cdot(I_{SS})}}{C_{H\cdot(II_{SS})}} = \frac{C_{H\cdot(I_S)}}{C_{H\cdot(II_S)}}.$$

Wenn aber dies gilt, liefert (7) für $E_{c'c}$ den Wert Null. Sobald aber die Konzentration der OH'-Ionen nicht an beiden Grenzen und in beiden Phasen gegen diejenige der Säureanionen verschwindet, ergibt sich ein anderes Resultat. Wir erhalten nämlich, indem wir auf diese Vernachlässigung verzichten:

$$C_{H\cdot(I)} = \sqrt{K_{D(I)} \cdot C_{\text{und}(I)} + k_{w(I)}}$$

$$C_{H\cdot(II)} = \sqrt{K_{D(II)} \cdot C_{\text{und}(II)} + k_{w(II)}}$$

und:
$$\frac{C_{H^{\cdot}(I)}}{C_{H^{\cdot}(II)}} = \sqrt{\frac{(K_{D(I)} \,.\, C_{und(I)} + k_{w(I)})\psi}{K_{D(II)} \,.\, C_{und(I)} + \psi k_{w(II)}}}. \qquad (13)$$

Daraus ersieht man alsbald, dass das Verhältnis der Wasserstoffionenkonzentration in beiden Phasen nicht mehr konstant, sondern Funktion des Gehaltes an (undissociierter) Säure in der ersten Phase wird, und somit an der stärker sauren Grenze und an der schwächer sauren verschieden ist. Ist ψ ungemein gross, oder $K_{D(II)}$ ungemein klein, so dass $K_{D(II)} \,.\, C_{und(I)}$ gegen $\psi k_{w(II)}$ verschwindet, so geht der letzte Ausdruck in die leicht verifizierbare Formel über:

$$C_{H^{\cdot}(II)} = \sqrt{k_{w(II)}}.$$

Dies ist aber unsere frühere engere Voraussetzung. Der Wert $\psi = \infty$ kennzeichnet die hinreichende Bedingung strenger Semipermeabilität. Denn solange Säureanionen in II vorhanden sind, muss auch, da $H^{\cdot}$-Ionen darin nach Voraussetzung nie fehlen, undissociierte Säure in irgend welchem Betrage vorhanden sein, und anderseits muss auch eine Verschiedenheit der Ionenkonzentration $C_{OH'(II)}$ und $C_{H^{\cdot}(II)}$ wegen der Anwesenheit der Säureionen bestehen. Umgekehrt muss mit dem Verschwinden aller undissociierten Säure aus II auch das Verschwinden der Säureanionen aus II und damit der semipermeable Zustand, d. h. die reine Wasserdurchlässigkeit eintreten. Diese Aussage ist nicht schlechthin umkehrbar, da das Verschwinden aller Säureanionen aus II auch eintreten kann, ohne dass die undissociierte Säure verschwindet, wenn $K_{D(II)}$ Null ist.

Wählen wir nun die beiden Grenzen derart verschieden, dass an der einen reines Wasser mit der Konzentration $C_{und(I)} = 0$ besteht, so erhalten wir:

$$E_{c'c_{(S)}} = -RT \ln \frac{C_{H^{\cdot}(II_{SS})}}{C_{H^{\cdot}(I_{SS})}} + RT \ln \sqrt{\frac{k_{w(II)}}{k_{w(I)}}}. \qquad (14)$$

Dieser Ausdruck bleibt gültig, wenn wir das reine Wasser mit der neutralen Lösung eines Salzes vertauschen, welches weder in der Phase I, noch in der Phase II die Wasserstoffionenkonzentration verändert.

Wir gewinnen schliesslich den frühern Fall, den Formel (7) darstellt, zurück, indem wir die eben für saure und neutrale Beschaffenheit der begrenzenden Lösung abgeleitete Formel auf demselben Wege für alkalische und neutrale Beschaffenheit herleiten. Wir erhalten:

$$E_{c'c_{(a)}} = -RT \ln \frac{C_{OH'(I_{aa})}}{C_{OH'(II_{aa})}} + RT \ln \sqrt{\frac{k_{w(I)}}{k_{w(II)}}}. \qquad (15)$$

Betrachten wir nun die Anordnung:

I	c	II	c_1	I	$\bar{c}_1$	II	$\bar{c}$	I
sauer	|	sauer neutral	|	neutral	|	neutral alkalisch	|	alkalisch

so ist klar, dass die Potentialdifferenzen bei c_1 und $\bar{c}_1$ entgegengesetzt gleich und folglich $E_{c'c_{(S)}} - E_{c'c_{(a)}}$ dem Werte $E_{c\bar{c}}$ gleich ist, welchen wir erhalten, wenn wir die Mittelphase I hinwegnehmen, so dass nur die Grenzen $c\bar{c}$ übrig bleiben. Dieser Wert ist aber gemäss (14) und (15):

$$E_{c\bar{c}} = E_{c'c_{(S)}} - E_{c'c_{(a)}}$$

$$= RT \ln \frac{C_{H^\cdot}(\mathrm{I}_{SS})}{C_{H^\cdot}(\mathrm{II}_{SS})} - RT \ln \frac{C_{OH'}(\mathrm{II}_{aa})}{C_{OH'}(\mathrm{I}_{aa})} + RT \ln \frac{k_{w(\mathrm{II})}}{k_{w(\mathrm{I})}} \qquad (16)$$

oder:

$$E_{c\bar{c}} = -RT \ln \frac{C_{H^\cdot}(\mathrm{I}_{aa})}{C_{H^\cdot}(\mathrm{II}_{aa})} + RT \ln \frac{C_{H^\cdot}(\mathrm{I}_{SS})}{C_{H^\cdot}(\mathrm{II}_{SS})}.$$

Dies ist aber unsere frühere Formel (7).

Aus diesen Überlegungen ist es nun leicht, sich ein Bild von dem Gange der E. K. an einer Phasengrenze zu machen, an welcher der neutrale Zustand in den sauren oder in den alkalischen übergeht. Genügt das zweite Medium den Bedingungen des § 2, so entspricht die folgende wohlbekannte Figur 1 den Verhältnissen. Längs der Abszissenachse sind die Konzentrationen der Säure und des Alkalis, längs der Ordinatenachse die E. K. aufgetragen. Die Kurve setzt sich aus zwei logarithmischen Linien zusammen, die beim Neutralpunkt ineinander übergehen. Die schraffierte Linie zeigt, wie der Verlauf sich gestaltet, wenn das zweite Medium nur den weitern Bedingungen des § 3 genügt. Da weder die Löslichkeit des undissociierten Alkalis in der zweiten Phase mit jener der undissociierten Säure, noch auch die Dissociationskonstanten beider übereinstimmen müssen, so wird die Kurve im allgemeinen nicht mehr symmetrisch ausfallen. Es bleibt ihr aber die Eigenheit, dass die Änderung der E. K. in der Nähe des Neutralpunktes bei weitem am stärksten ist. Zur nähern Einsicht ersetzen wir in (14) den Wert $C_{H^\cdot}(\mathrm{II}_{SS})$ durch den Ausdruck:

$$C_{H^\cdot}(\mathrm{II}_{SS}) = \sqrt{(C^2_{H^\cdot}(\mathrm{I}_{SS}) - k_{w\mathrm{I}}) \frac{K_{D\mathrm{II}}}{\psi K_{D\mathrm{I}}} + k_{w(\mathrm{II})}}.$$

Indem wir ferner substituieren:

$$\left(\psi \frac{K_{D(\mathrm{I})}}{K_{D(\mathrm{II})}} \cdot \frac{k_{w(\mathrm{II})}}{k_{w(\mathrm{I})}} - 1\right) k_{w_\mathrm{I}} = m,$$

erhalten wir:

$$E_{c'c} = -\tfrac{1}{2} RT \ln \frac{C^2_{H'(^1_S)} + m}{C^2_{H'(^1_S)}} + \tfrac{1}{2} RT \ln \left(1 + \frac{m}{k_{w(1)}}\right). \quad (17)$$

Der Ausdruck wird Null am neutralen Punkt, da $C^2_{H(^1_S)}$ an diesem Punkte gleich $k_{w(1)}$ wird. Solange $C^2_{H'(^1_S)}$ klein gegen m ist, bleibt

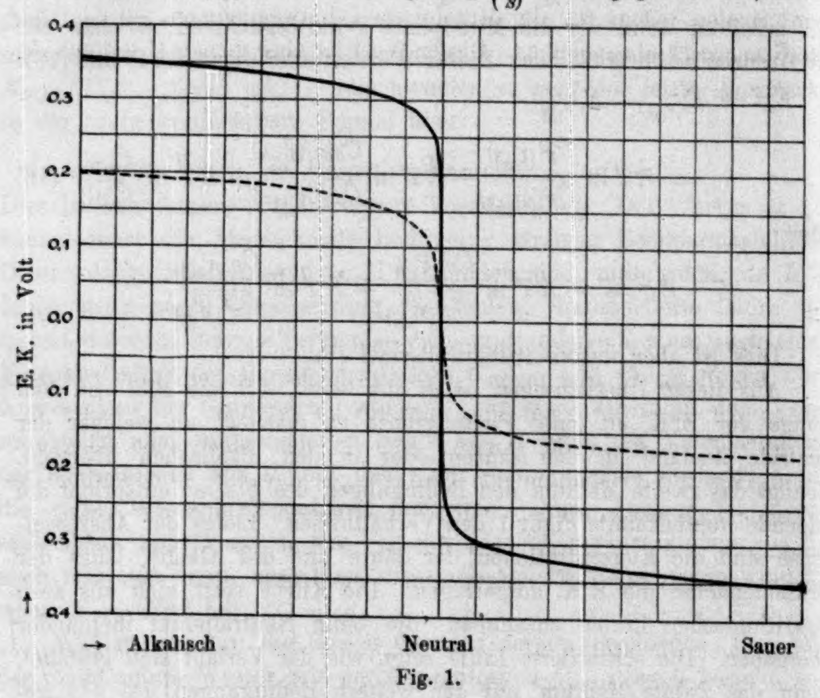


Fig. 1.

der Wert $C^2_{H'(^1_S)} + m$ praktisch konstant, so dass die Funktion mit dem Werte:

$$E_{c'c} = RT \ln C_{H'(^1_S)} + \text{konst.}$$

praktisch identisch bleibt, der sich für reines Wasser als Grenzflüssigkeit aus (3) ergibt. Den Gang bei wachsendem Werte von $C_{H'(^1_S)}$ überblickt man, indem man (17) differentiiert. Man erhält:

$$\frac{dE_{c'c}}{dC_{H'}} = \frac{RT}{C_{H'(1)}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{C^2_{H'(1)}}{m}} \quad (17\text{a})$$

und sieht, dass der Zuwachs hinter dem Zuwachs im Grenzfalle ($m = \infty$), welcher ist:

$$\frac{dE_{c'c}}{dC_{H'}} = \frac{RT}{C_{H'(1)}}, \quad (17\text{b})$$

um so weiter zurückbleibt, je mehr sich der Quotient:

$$\frac{1}{1+\frac{C^2_{H^\cdot(I)}}{m}}$$

von der Einheit entfernt. Numerisch ist hinsichtlich der Konstante m zu überlegen, dass sie den kleinen Wert $k_{w(I)}$, also $1{\cdot}04 \,.\, 10^{-14}$ als Faktor einschliesst.

Es muss also:

$$\psi \, \frac{K_{D(I)} \,.\, k_{w(II)}}{K_{D(II)} \,.\, k_{w(I)}}$$

von eins in der Grössenanordnung stark abweichen, damit m einen nennenswerten Betrag erreicht. Der Quotient $k_{w\,II}/k_{w\,I}$ dürfte auf die Grössenordnung nur geringen Einfluss ausüben. Bestimmend für dieselbe wird also $\psi \, \frac{K_{D(I)}}{K_{D(II)}}$ sein. Erinnern wir uns, dass:

$$\psi \, \frac{K_{D(I)}}{K_{D(II)}} = \frac{C_{An'(I)} \,.\, C_{H^\cdot(I)}}{C_{An'(II)} \,.\, C_{H^\cdot(II)}},$$

so erhalten wir die Bedingung für das Auftreten grosser Kräfte in der Phasengrenze in der einfachen Form, dass die zweite Phase nur wenig dissociierte Säure enthalten darf, wenn auch die damit im Verteilungsgleichgewicht befindliche Phase I viel davon enthält[1]).

Dieselben Überlegungen gelten hinsichtlich des Alkalis und bestimmen damit die zweite Hälfte der zuvor in der Figur 1 angegebenen Kurve.

§ 4. Zweite Erweiterung der Ableitung.

Von den Bedingungen, die bei der Ableitung gemacht worden sind, lassen wir noch diejenige fallen, die wir hinsichtlich der Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen in der Phase II gemacht haben. Wir setzten alle Beweglichkeiten in dieser Phase gleich, so dass wir keine Kontaktpotentiale innerhalb derselben zu berücksichtigen hatten.

Das Auftreten von Kontaktpotentialen in nicht wässerigen Lösungen ist von Riesenfeld (loc. cit.) im Anschluss an Nernst behandelt und zur Ermittlung der Überführungszahl in nicht wässerigen Medien benutzt worden. Um diese Ergebnisse mit den unsern in Zusammenhang zu bringen, denken wir uns wieder das System

[1]) Wegen dieses Zusammenhanges ist m hier und im folgenden stets als eine dem Wesen nach positive Grösse behandelt. Ist doch unter allen Lösungen diejenige in gewöhnlichem Wasser durch die grossen Beträge der auftretenden Dissociation gekennzeichnet.

I	II	I
stark sauer	stark sauer schwach sauer	schwach sauer

und bringen Wasserstoffelektroden von identischem Gasdruck in II_{SS} und II_S. Wir messen dann offenbar die Kraft einer gemeinen Konzentrationskette mit Überführung, welche nach Nernst den Wert hat:

$$E = -2(1-n_{II})RT \ln \frac{C_{H^{\cdot}(II_{SS})}}{C_{H^{\cdot}(II_S)}}. \tag{18}$$

Hier ist n_{II} die Überführungszahl des Wasserstoffs im zweiten Medium. Von dieser Kraft sitzt der Anteil:

$$E_a = RT \ln \frac{C_{H^{\cdot}(II_{SS})}}{C_{H^{\cdot}(II_S)}} \tag{19}$$

an den Elektroden, und der Anteil:

$$E_\beta = -(1-2n_{II})RT \ln \frac{C_{H^{\cdot}(II_{SS})}}{C_{H^{\cdot}(II_S)}} \tag{19a}$$

ist zwischen den stärkstsauern und den schwächstsauern Schichten der Phase II tätig.

Wenn nun die Bedingung der Elektroneutralität in beiden Phasen ohne Rücksicht auf die OH'-Ionen des Wassers durch die Konzentrationsgleichheit von Säureanionen und Wasserstoffkationen als erfüllt angenommen wird, so folgt, wie früher gezeigt, dass sich die Phasengrenzkräfte herausheben und:

$$\frac{C_{H^{\cdot}(II_{SS})}}{C_{H^{\cdot}(II_S)}} = \frac{C_{H^{\cdot}(I_{SS})}}{C_{H^{\cdot}(I_S)}},$$

wir erhalten also:

$$E = -2(1-n_{II})RT \ln \frac{C_{H^{\cdot}(I_{SS})}}{C_{H^{\cdot}(I_S)}},$$

bzw.:

$$E_\beta = -(1-2n_{II})RT \ln \frac{C_{H^{\cdot}(I_{SS})}}{C_{H^{\cdot}(I_S)}}.$$

Da wir nun E, wie früher dargetan, durch Wasserstoffelektroden in I_{SS} und I_S finden, so ergibt sich n_{II} aus dieser Messung und den leicht ermittelbaren Werten $C_{H^{\cdot}(I_{SS})}$ und $C_{H^{\cdot}(I_S)}$. Diese Annahme über die Elektroneutralität kennzeichnet den Riesenfeldschen Standpunkt und ist in der Tat in den von ihm geprüften Fällen durchaus berechtigt, da er nur neutrale Salze starker Säuren und Basen studierte. Doch mag erlaubt sein zu sagen, dass die mögliche Änderung durch

die Wasserionen nicht erwähnt und, wie es scheint, weder von ihm, noch von andern Forschern in Erwägung gezogen wurde. Die Riesenfeldsche Methode der Bestimmung der Überführungszahl ist im Prinzip auch für unsern Fall anwendbar. Am einfachsten wird es sein, wenn wir uns in dem System

I	c	II		c'	I
stark sauer	|	stark sauer	schwach sauer	|	schwach sauer

Dezinormalelektroden in I_{SS} und I_S getaucht denken. Es entstehen an den Eintauchstellen, wo sich 0·1-norm. *KCl* mit der stärkern, bzw. schwächern Säure von I_{SS} und I_S berührt, Kontaktpotentiale, die nach Nernst-Planck berechenbar und somit bekannt sind. Wir sehen von ihnen ab, denken sie also aus dem Messresultat durch Rechnung eliminiert und erkennen in dem verbleibenden Wert den Ausdruck der Kräfte, welche innerhalb der Phase II und an den Grenzen c und c' sitzen. Für die Grenzkräfte haben wir unsern Ausdruck (17), der für diesen Fall die Form annimmt:

$$E_{c'c} = -\tfrac{1}{2} RT \ln \frac{C^2_{H^\cdot(I_{SS})} + m}{C^2_{H^\cdot(I_S)} + m} + RT \ln \frac{C_{H^\cdot(I_{SS})}}{C_{H^\cdot(I_S)}}. \qquad (17c)$$

Für die Kraft innerhalb der Phase II aber tritt unmittelbar (19a) ein. Wir erhalten eine für wenig von $^1/_2$ verschiedene Werte von n_{II} benutzbare Näherung, indem wir für $C_{H^\cdot(II_{SS})}$ die Grösse $C_{H^\cdot(I_{SS})}$ und für $C_{H^\cdot(II_S)}$ die Grösse $C_{H^\cdot(I_S)}$ in (19a) einsetzen. Der gemessene Wert wird dann (mit der zuvor angegebenen Korrektion):

$$E = -\tfrac{1}{2} RT \ln \frac{C^2_{H^\cdot(I_{SS})} + m}{C^2_{H^\cdot(I_S)} + m} + 2n_2 RT \ln \frac{C_{H^\cdot(I_{SS})}}{C_{H^\cdot(I_S)}}. \qquad (20)$$

Wie man sieht, geht derselbe für $m = 0$ in den Riesenfeldschen über. Dieselbe Eigenschaft hat der für alle Werte ($0 < n_2 < 1$) gültige Ausdruck, den wir erhalten, wenn wir $C_{H^\cdot(II_{SS})}$ und $C_{H^\cdot(II_S)}$ in (19a) in derselben Weise eliminieren, wie es bei der Ableitung von (17) aus (14) geschehen ist. Dann kommt:

$$E_\beta = -(0{\cdot}5 - n_1) RT \ln \frac{C^2_{H^\cdot(I_{SS})} + m}{C^2_{H^\cdot(I_S)} + m}, \qquad (19b)$$

und wir erhalten aus (17) und (19b):

$$E = -(1 - n_{II}) RT \ln \frac{C^2_{H^\cdot(I_{SS})} + m}{C^2_{H^\cdot(I_S)} + m} + RT \ln \frac{C_{H^\cdot(I_{SS})}}{C_{H^\cdot(I_S)}}. \qquad (20a)$$

Das Vorzeichen der Kraft bezieht sich hier wie früher auf die schwächer saure Seite.

Aus dem Ausdruck (20a) erkennt man ferner, dass die beiden Unbekannten m und n_{II} prinzipiell leicht einzeln bestimmbar sind, indem man statt des einen Konzentrationspaares $C_{H\cdot(I_{ss})}$ und $C_{H\cdot(I_s)}$ mehrere (mindestens zwei) bei den Messungen benutzt. Praktisch wird es unter Umständen schwer sein, die nötige Messgenauigkeit zu erzielen. Anderseits wird man öfters in der Lage sein, die Konzentrationen so zu wählen, dass schon in der schwächsten Säure $C_{H\cdot(I)}$ gegen m genügend gross ist, um n_{II} aus (20a) mit Vernachlässigung von m ohne erheblichen Fehler aus einem einzigen benutzten Konzentrationspaar $C_{H\cdot(I_{ss})} \mid C_{H\cdot(I_s)}$ abzuleiten.

Durch Variation der obern Grenze von (20a) erhält man die Differentialgleichung:

$$\frac{dE}{dC_{H\cdot(I)}} = \frac{RT}{C_{H\cdot(I)}}\left[\frac{-2(1-n_{II})}{1+\frac{m}{C^2_{H\cdot(I)}}}+1\right]. \qquad (20\text{b})$$

Dieser Ausdruck (20b) hat beachtenswerte Eigenschaften. Zunächst geht er für $m = \infty$ in den Ausdruck (17b) über entsprechend dem Umstande, dass in diesem Grenzfall nur die Ionen des Wassers in der Phase II bleiben. Denselben Wert nimmt er aber bei beliebigen Werten von m für den Fall an, dass $n_{II} = 1$ ist, d. h. dass nur die Kationen beweglich sind. Dies ist für die Deutung der im experimentellen Teil behandelten Glasversuche nicht ohne Wichtigkeit. Für $n_{II} = {}^1/_2$ erhalten wir aus (20b) naturgemäss (17a) zurück. Für $0 < n_{II} < 0{\cdot}5$ ist zu beachten, dass das erste Glied des Klammerausdrucks von (20b) mit wachsendem $C_{H\cdot(I)}$ grösser wird. War dies erste Glied nun von Haus aus negativ und kleiner als eins, so ändert der ganze Differentialquotient sein Vorzeichen für:

$$C_{H\cdot(I)} = \sqrt{\frac{m}{1-2n_{II}}}.$$

Ist n_{II} grösser als 0·1 und kleiner als 0·5, so wird die Wasserstoffionenkonzentration, bei welcher die Richtungsänderung der Kurve liegt, in das bequem beobachtbare Bereich fallen, wenn m die Grössenordnung 10^{-8} bis 10^{-2} besitzt.

Dieselben Überlegungen gelten hinsichtlich der Lauge.

Hinsichtlich der Bestimmung der Überführungszahl neutraler Salze ist den Riesenfeldschen Darlegungen nichts zuzufügen. Auf die

Wichtigkeit und mögliche Anwendbarkeit der andern Nernst-Riesenfeldschen Methode sei nur hingewiesen.

Aus diesen Betrachtungen folgt, dass prinzipiell die zur Berechnung des Kontaktpotentials in der Phase II erforderlichen Werte der Überführungszahlen durch Messung zugänglich sind. Die unmittelbar messbare zweigliedrige Summe aus der Differenz der Phasengrenzkräfte und dem Kontaktpotential in der Phase II ist also in ihre beiden Einzelglieder auflösbar, und zwar sowohl, wenn die Phase II einerseits neutral, anderseits sauer oder alkalisch begrenzt ist, als bei alkalischer Begrenzung einerseits, bei saurer anderseits.

Für das Verständnis der im experimentellen Teil dieser Arbeit mitgeteilten Beobachtungen sind die vorstehend abgehandelten Einflüsse der Überführungszahl vorerst entbehrlich. Bei der Betrachtung der elektrophysiologischen Erscheinungen sind sie sicherlich nicht aus dem Auge zu verlieren.

Experimenteller Teil.

A. Versuche mit Glas.

Von dem Glase ist bekannt, dass es die Eigenschaft hat, durch eine Art Quellungsvorgang Wasser an seiner Oberfläche aufzunehmen. Ausserdem erfolgt durch Wasser und Säuren eine sehr langsame und geringfügige Auflösung von Alkalisilikat, während durch Alkalien ein etwas stärkerer Angriff wegen Einwirkung des Alkalis auf die Kieselsäure des Glases eintritt. Dieser chemische Angriff ist bekanntlich so gering, dass er die Verwendung des Glases für chemische Gebrauchszwecke nur in Ausnahmefällen beeinträchtigt. Der Quellungsvorgang ist besonders von Otto Schott[1]) und Fritz Förster[2]) behandelt worden, auf deren Mitteilungen verwiesen sei. Wir haben uns danach vorgestellt, dass die Oberflächenschichten gut benetzten Glases eine Wasserphase darstellen könnten, in welcher die Konzentration der Wasserstoffionen und der Hydroxylionen keine merkliche oder wenigstens keine erhebliche Veränderung erfährt, wenn man die benetzende äussere Flüssigkeit einmal sauer und einmal alkalisch wählt. Traf diese Vorstellung zu, so mussten an der Grenze des Glases gegen die benetzende Flüssigkeit die im theoretischen Teil dieser Arbeit behandelten Kräfte auftreten. Aus den früher erwähnten mehr qualitativen Beobachtungen Cremers schöpften wir die Vermutung, dass ein solcher Sachverhalt

---

[1]) Zeitschr. f. Instrumentenkunde **9**, 86 (1889).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 2494 (1892) und ebenda **26**, 2915 (1893), ferner Zeitschr. f. analyt. Chemie **34**, 381 (1894). Vgl. Hovestadt, Jenaer Glas, Jena 1900.

in der Tat sich herausstellen würde. Das nähere Studium des Gegenstandes hat diese Vermutung bestätigt. In der Tat sind die an der Grenze des gewöhnlichen leicht schmelzbaren Thüringer Glases, welches man für Reagensgläser und Biegeröhren allgemein in Verwendung findet, auftretenden Kräfte in so gutem Einklange mit der Theorie und für denjenigen, der mit dem Gebrauche des Quadrantelektrometers oder des Binantenelektrometers vertraut ist, so leicht zu messen, dass man darauf ein acidimetrisches Titrationsverfahren gründen kann. Es sei daran erinnert, dass die Titration mit dem Elektrometer unter Benutzung von Wasserstoffelektroden von Böttger[1]) sorgfältig studiert wurde. Die nachfolgenden Ausführungen lehren, dass man dieselben Erfolge statt mit einer Wasserstoffelektrode aus platiniertem Platin mit einem Stück gewöhnlichen Thüringer Glases erreichen kann. Der Umstand, dass die chemische Einwirkung des Wasserstoffes oder die katalytische Wirksamkeit des feinverteilten Platins auf die Versuchsflüssigkeit bei der Benutzung des Glases nicht in Frage kommt, dürfte dem im folgenden beschriebenen Gegenstand für manche Fälle eine praktische Wichtigkeit neben dem theoretischen Interesse sichern.

Das benutzte gewöhnliche leicht schmelzbare Thüringer Glas kam in Form von Röhren zur Verwendung, welche bei 7—8 mm lichter Weite ca. 8 cm lang waren und an einem Ende zu einer dünnwandigen Kugel von 0·06—0·1 mm Wandstärke und etwa 2·5 cm Durchmesser ausgeblasen wurden. Das obere glatte Ende wurde mit einer isolierenden Hartgummifassung umgeben, an welcher das Kugelröhrchen bei den spätern Versuchen gehalten wurde. Unmittelbar nach dem Ausblasen der Kugel wurde dieselbe im allgemeinen von der Innen- und von der Aussenseite her etwa eine Stunde lang in einem Wasserdampfstrome behandelt und dann bei gewöhnlicher Temperatur in reinem Wasser sich selbst bis zur Benutzung überlassen. Auch zwischen einem und dem nächsten Versuche wurde die Kugel in reinem Wasser aufbewahrt. Bei solcher Vorbereitung benetzen sich die Glaswände sicher vollkommen, während beim Stehen an der Luft die Benetzbarkeit leidet, und dann manchmal zu Anfang unregelmässige Kräfte beobachtet werden. Auch frisch geblasenes, nicht ausgedämpftes Glas pflegt gewöhnlich solche Unregelmässigkeiten zu zeigen. Schliesslich sei bemerkt, dass häufig benutzte Glaskugeln etwas kleinere Kräfte ergeben, wenn man ihnen nicht erlaubt, sich durch Verweilen in reinem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur einige Tage lang zu erholen.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **24**, 252 (1897).

Die Kugelrohre wurden mit einer willkürlichen Salz- oder Säurelösung (meist verdünnte Salzsäure oder verdünnte Chlorkaliumlösung) innen beschickt. In die Flüssigkeit tauchte ein Platindraht, der zum Elektrometer führte. Die innere Füllung und der Draht dienten lediglich dazu, die an der allein massgeblichen Aussenseite der Kugel bei dem Versuche auftretenden Änderungen der Phasengrenzkraft zum Elektrometer weiter zu leiten.

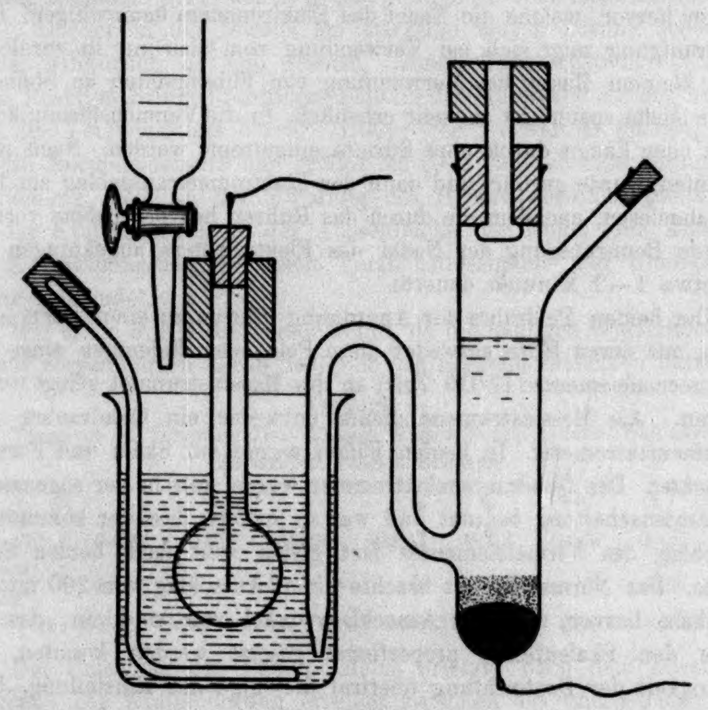


Fig. 2.

Als Versuchsgefäss diente ein Becherglas (Jenaer Geräteglas) von etwa 150 ccm Inhalt, welches gewöhnlich mittels eines Kupferringes an Seidenfäden aufgehängt wurde. In dem Becherglas befand sich ein Glasrührer mit Hartgummigriff, der von der Hand bewegt wurde. Der Griff war dort, wo er mit den Fingern gefasst wurde, mit Stanniol bedeckt. In das Becherglas wurde die Versuchsflüssigkeit (Säure oder Lauge meist mit einem Tropfen Phenolphtaleïn) hineingegeben und der Heber einer Normalelektrode (*Hg, HgCl*, 1-norm. *KCl*) eingehängt. Die Normalelektrode wurde mittels eines Glasstabes und eines Paraffinklotzes, in welchem der Glasstab oben eingesetzt war, isoliert gehalten. Die ganze Anordnung geht aus der Fig. 2 wohl ohne weiteres hervor.

Die Isolation beider Elektroden ermöglichte beim Gebrauche, sowohl die eine wie die andere zu erden. Bei den Messungen wurde im allgemeinen die äussere Elektrode (Normalelektrode) geerdet. Die Aufhängung des Bechers war auch in diesem Falle nützlich, obwohl ihre isolierende Wirkung dann nicht mehr in Betracht kam, weil sie die Anordnung von den zufälligen Erschütterungen des Bodens und Tisches bewahrte. Solche zufälligen Erschütterungen rufen kleine reibungselektrische Ladungen hervor, welche die Nadel des Elektrometers beunruhigen. Diese Beunruhigung zeigt sich bei Verwendung von Glas nur in vergleichsweise kleinem Masse, bei Verwendung von Flüssigkeiten an Stelle des Glases (siehe später) ist sie sehr erheblich. In die Versuchslösung konnte Säure oder Lauge durch eine Bürette eingetropft werden. Nach jedem Zutropfen wurde gerührt und dann der Elektrometerausschlag am Fernrohr abgelesen, nachdem die durch das Rühren hervorgerufene vorübergehende Beunruhigung der Nadel des Elektrometers abgeklungen war, was etwa 1—2 Minuten dauerte.

Die beiden Poldrähte der Anordnung führten zu einer Hartgummiwippe, mit deren Hilfe entweder diese Pole oder diejenigen eines Cadmiumnormalelementes (1·019 Volt) an das Messinstrument gelegt werden konnten. Als Messinstrument diente entweder ein Quadranten- oder Binantenelektrometer. In beiden Fällen wurde mit Skala und Fernrohr beobachtet. Das Quadrantenelektrometer wurde stets in der sogenannten Quadrantenschaltung benutzt und war so justiert, dass der kommutierte Ausschlag des Normalelementes fast gleich weit nach beiden Seiten reichte. Das Normalelement brachte einen Ausschlag von 200 mm auf der Skala hervor, und der Ausschlagswinkel war so klein, dass die Kräfte den Skalenteilen proportional gesetzt werden konnten. Die Genauigkeit der Beobachtung übertraf diejenige der Einstellung. Denn während noch $\pm$ 0·1 mm mittels des Ablesefernrohres leicht geschätzt werden konnte, reichte die Promptheit und Genauigkeit der Einstellung nicht aus, um die Werte auf mehr als $\pm$ 0·5 mm sicher erscheinen zu lassen. Die Verwendung des Binantenelektrometers statt des Quadrantenelektrometers lieferte dieselben Resultate. Es wurde dabei der Nadel durch eine in der Mitte geerdete trockene Säule eine hohe, symmetrische Ladung erteilt, während die Binanten an den Messpolen, bzw. an einem Messpol und an der Erde lagen. Das Quadrantenelektrometer genügte hinsichtlich der Konstanz des Nullpunktes etwas höhern Ansprüchen.

Die meisten Versuche wurden bei Zimmertemperatur (20°) vorgenommen. Besondere Hilfsmittel zur Erhaltung konstanter Temperatur wurden nicht angewendet, da die Veränderlichkeit der Kraft mit der

Temperatur, wie später gezeigt wird, sehr klein ist. Um bei 90° zu messen, wurde ein Mikrogasbrenner unter das Gefäss gestellt, dessen Rauchgase es heiss hielten. Ein in geringem Abstande um die ganze Anordnung herumgegebener Asbestzylinder verhütete seitliche Luftströmungen, so dass die Temperatur für die kurze Versuchszeit leicht auf $\pm 0.5^{0}$ konstant zu halten war.

Bei den im folgenden mitgeteilten Versuchsdaten ist zur Vereinfachung derjenige Wert der zwischen den beiden Messpolen auftretenden Kraft, welcher in der jeweils am stärksten sauren Lösung beobachtet wurde, willkürlich als Null gesetzt. Abnehmende Acidität, bzw. alkalische Reaktion bringen positivere Ladung der Flüssigkeit auf der Aussenseite der Versuchskugel hervor. Dieses Positivwerden überträgt sich auf die Normalelektrode und erfährt lediglich dadurch eine geringe Abschwächung, dass an der Mündung des Hebers derselben gleichzeitig mit der Kraftänderung an der Aussenfläche der Kugel eine Änderung des Kontaktpotentials zwischen Versuchsflüssigkeit und Chlorkaliumlösung stattfindet.

Wir teilen nur Musterversuche mit, da die häufigen Wiederholungen, die wir vorgenommen haben, lediglich das Ergebnis derselben bestätigen.

Versuch 1.

Vorgelegt im Versuchsgefäss: 45 ccm Wasser, 5 ccm 1-norm. Kalilauge. Zugetropft: 1-norm. Salzsäure.

Zusatz: ccm	0	1	2	3	4	4·5	4·7	4·8
E. K : Volt	0·626	0·617	0·608	0·593	0·576	0·533	0·488	0·452
Zusatz: ccm	4·9	5·0	5·2	5·4	5·9	6·9	7·9	8·9	9·9
E. K.: Volt	0·362	0·251	0·076	0·057	0·035	0·018	0·010	0·005	0·000

Der Umschlag des Penolphtaleïns erfolgte nach dem Zusatz von 4·9 ccm. Die Kraftänderung erreicht zwischen 4·8 und 5·0 ccm ihren grössten Wert. Die graphische Darstellung der Daten in Fig. 3 zeigt den bilogarithmischen Gang. Man ist versucht, hier wie bei den spätern Versuchen so vorzugehen, dass man etwa den Kraftwert für 0·01-norm. Säure auf Grund der Angaben über die zugetropften Mengen und die zugehörigen Kräfte bildet und mit dem Kraftwert für 0·1-norm. Säure oder mit dem ebenso abgeleiteten Werte für 0·01-norm. Alkali bei dem gleichen Versuche zusammenstellt. Dazu reicht aber die Genauigkeit nicht, mit der Lauge und Säure einander entsprachen. Wenn beispielsweise in dem mitgeteilten Versuche ein Zusatz von 4·5 ccm Salzsäure die Kraft von 0·626 Volt auf 0·533 Volt bringt, so würde diese Änderung von 0·093 Volt zu gross erscheinen, wenn die Säure und die

Lauge tatsächlich mit voller Genauigkeit 1-norm. gewesen wären. Denn in diesem Fall wäre durch den angegebenen Zusatz die Alkalinität von 0·1-norm. auf 0·0092-norm. (das Volumen wächst von 50 auf 54·5 ccm)

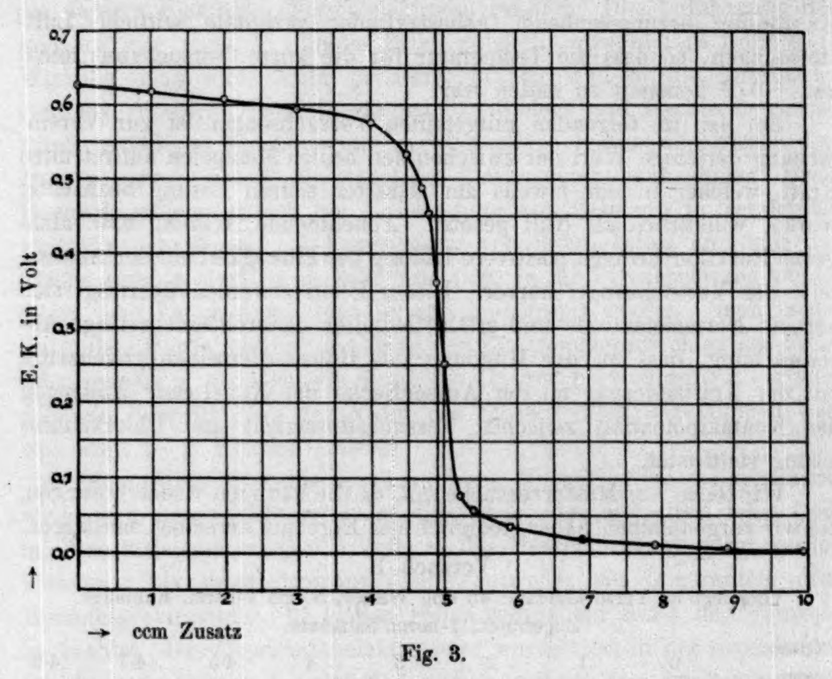


Fig. 3.

gefallen, und diesem Fall kann keine so grosse Kraftänderung entsprechen, wie man durch Berechnung derselben nach der Formel:

$$E = 0{\cdot}0581 \log^{10} \frac{C_{H^{\cdot}}\,(0{\cdot}1\text{-norm. Lauge})}{C_{H^{\cdot}}\,(0{\cdot}0092\text{-norm. Lauge})}$$

leicht findet. Die Berücksichtigung der Massenwirkung, welche die Chlorionen des Kochsalzes auf die Dissociation der 0·0092-norm. Lauge üben, erklärt einen Teil der Abweichung. Zur vollständigen Erklärung ist aber wichtig, dass die Säure um ein geringes stärker als die Lauge war, so dass der Zusatz von 4·5 ccm nicht ein gleich grosses, sondern ein etwas grösseres Volumen der Lauge neutralisierte. Infolgedessen wird der Neutralisationspunkt nicht genau bei 5 ccm Zusatz, sondern etwas früher erreicht. Es ist eine Folge dieses Sachverhaltes, dass man die Änderung der Kraft stets bei den ersten Zusätzen zu gross findet, wenn die zugesetzte Titerflüssigkeit, verglichen mit der vorgelegten Lösung, zu stark ist. Jenseits des neutralen Punktes ist dann die Änderung bei den letzten Zusätzen zu gering. Eine völlige Sym-

metrie der beiden Kurvenäste besteht aus diesem Grunde bei den Versuchen nicht. Auch ist stets im Auge zu behalten, dass die relative Masse des Neutralsalzes auf der sauren und auf der alkalischen Seite bei einander entsprechenden Werten der Acidität und Alkalität nicht übereinstimmen. Der Gesamtwert der gemessenen Kraft beim Versuch I von 0·626 Volt entspricht mit erheblicher Annäherung dem Werte der

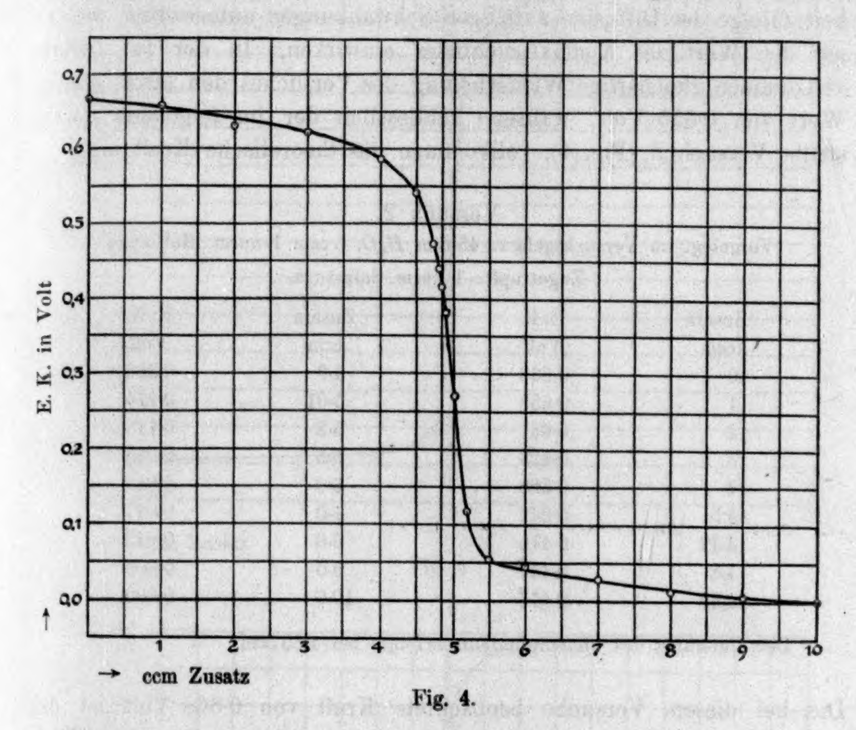


Fig. 4.

Säurealkalikette. Denn aus den angegebenen Daten geht hervor, dass die Flüssigkeit zu Anfang 0·1-norm. an Kalilauge und zum Schlusse 0·0818-norm. an Salzsäure war. Betrachtet man die Dissociation als vollkommen, und setzt man für die Versuchstemperatur von 20° das Ionenprodukt des Wassers gleich $0{\cdot}7 \,.\, 10^{-14}$, so berechnen sich 0·700 Volt. Die Berücksichtigung der unvollkommenen Dissociation der Lauge und der Säure bedingt eine geringe Verkleinerung dieses Wertes. Die Berücksichtigung der Veränderung des Kontaktpotentiales zwischen dem Chlorkalium und der Versuchsflüssigkeit bedingt eine zweite[1]) stärkere

[1]) Berechnung nach P. Henderson, Zeitschr. f. physik. Chemie **59**, 124 (1907) liefert 0·0274 Volt für diese Veränderung des Kontaktpotentials, entsprechend dem Übergange von:

Verkleinerung. Eine Überschlagsrechnung ergibt, dass beide Korrektionen zusammen den berechneten Wert auf rund 0·667 Volt herabbringen, so dass er noch ein wenig mehr als der beobachtete beträgt. Eine volle Sicherheit der Berechnung ist nicht möglich, weil das Ionenprodukt des Wassers nicht ganz genau feststeht. Auch ist der Zustand an der Kontaktstelle des Chlorkaliums mit der Versuchsflüssigkeit zufolge der Diffusion zufälligen Schwankungen unterworfen, welche auf den Wert des Kontaktpotentiales einwirken. In der Tat lieferte vollkommen gleichartige Wiederholung des Versuches den etwas höhern Wert von 0·655 Volt, während schliesslich der im folgenden dargestellte Versuch 2 (Fig. 4), vollkommen die theoretische Kraft ergab.

Versuch 2.

Vorgelegt im Versuchsgefäss: 45 ccm H_2O, 5 ccm 1-norm. Kalilauge.

Zugetropft: 1-norm. Salzsäure.

Zusatz ccm	E. K. Volt	Zusatz ccm	E. K. Volt
0	0·668	4·9	0·386
1	0·658	5·01	0·274
2	0·631	5·2	0·118
3	0·623	5·5	0·055
4	0·588	6·0	0·046
4·5	0·541	7·0	0·027
4·72	0·475	8·0	0·012
4·8	0·444	9·0	0·006
4·85	0·416	10·0	0·000

Der Umschlag des Phenolphtaleïns erfolgte bei 4·85 ccm.

Die bei diesem Versuche beobachtete Kraft von 0·668 Volt ist die grösste, welche wir erhalten haben. Bei umgekehrtem Vorgehen (Vorlegung von Säure und Zutropfen von Kalilauge) ergaben sich die folgenden Werte 0·642, 0·628, 0·588, 0·569, 0·565 Volt. Der Gang zeigte in allen Fällen dasselbe Bild der bilogarithmischen Kurve. Es wird genügen, denselben für einen Fall (Versuch 3) in der graphischen Darstellung, Fig. 5, zu reproduzieren. Die kleinern Werte, die bei einigen

---

0·1-norm. HCl . . . KCl 1-norm

in 0·08-norm. KOH / 0·04-norm. KCl . . . } KCl 1-norm.

Bei Verwendung von Natronlauge statt Kalilauge kommt unter gleichen Konzentrationsbedingungen 0·0299 Volt heraus.

der Versuche erhalten wurden, verraten den früher erwähnten Einfluss einer wiederholten Benutzung derselben Kugel, ohne dass derselben Zeit gewährt wird, sich in reinem Wasser zu erholen. Ein Teil der

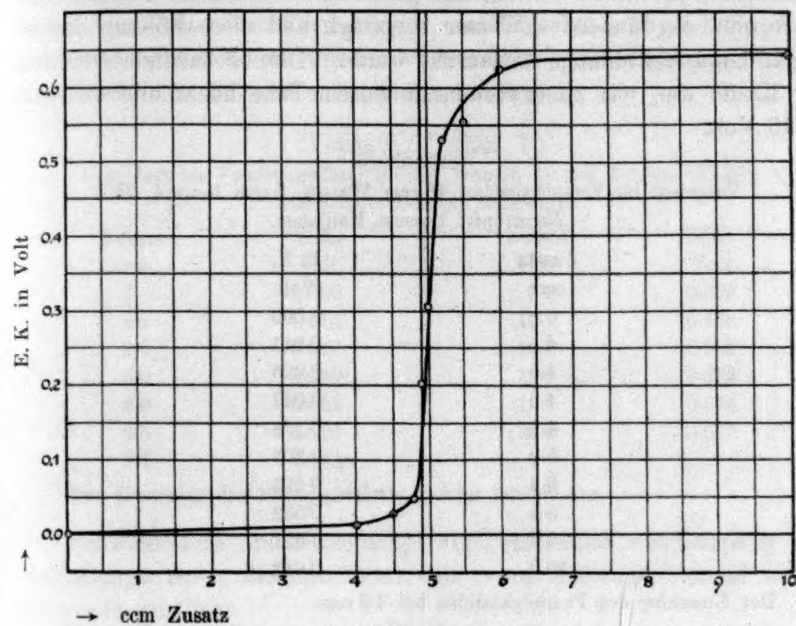


Fig. 5.

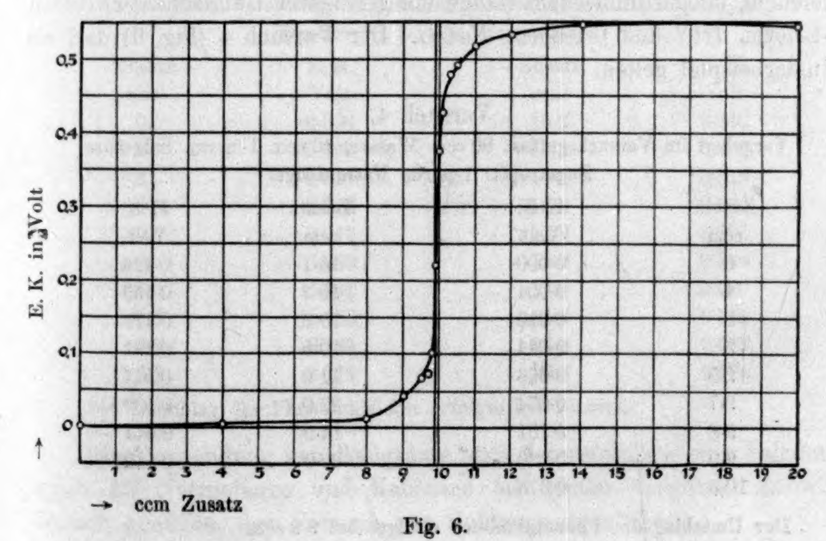


Fig. 6.

Unsicherheit des Wertes für die Kraftdifferenz von 0·1-norm. Säure und 0·1-norm. Alkali ist auf die früher erwähnte Unbestimmtheit des Zustandes an der Mündung des Chlorkaliumhebers zu rechnen. Gelegentlich wurde auch ein Versuch gemacht, bei welchem 1-norm. Salzsäure ohne verdünnendes Wasser vorgelegt, und diese Füllung danach gegen 1-norm. Kalilauge vertauscht wurde. Die beobachtete Differenz der Kräfte war, wie zu erwarten, in diesem Falle höher und erreichte 0·715 Volt.

Versuch 3.

Vorgelegt im Versuchsgefäss: 45 ccm Wasser, 5 ccm 1-norm. *HCl*.
Zugetropft: 1-norm. Kalilauge.

Zusatz ccm	E. K. Volt
0	0·000
4	0·011
4·5	0·026
4·8	0·047
4·9	0·198
5·0	0·305
5·2	0·527
5·5	0·552
6·0	0·621
10·0	0·642

Der Umschlag des Phenolphtaleïns bei 4·9 ccm.

Wurde statt Kalilauge Natronlauge verwendet, so ergab sich bei gleichem, bilogarithmischem Gange ein geringerer Unterschied zwischen 0·1-norm. *HCl* und 0·1-norm. *NaOH*. Der Versuch 4 (Fig. 6) darf als Musterbeispiel gelten.

Versuch 4.

Vorgelegt im Versuchsgefäss: 90 ccm Wasser, 10 ccm 1-norm. Salzsäure.
Zugetropft: 1-norm. Natronlauge.

Zusatz ccm	E. K. Volt	Zusatz ccm	E. K. Volt
0	0·000	10·1	0·426
4	0·004	10·2	0·453
8	0·010	10·3	0·479
9	0·044	10·5	0·491
9·5	0·066	11·0	0·517
9·7	0·074	12·0	0·532
9·8	0·101	14·0	0·547
9·9	0·220	20·0	0·542
10·0	0·373		

Der Umschlag des Phenolphtaleïns erfolgte bei 9·9 ccm.

Gleichartige Wiederholungen ergaben 0·554 und 0·508 Volt. Die Abnahme der Kraft am Schlusse des Versuches 4 dürfte kaum mit der Beweglichkeit der Ionen in der zweiten Phase im Sinne des § 4 des theoretischen Teiles zusammenhängen, sondern eher einen Versuchsfehler darstellen. Bei Verwendung von Schwefelsäure und Kalilauge wurden dieselben Werte wie bei Verwendung von Salzsäure und Kalilauge erhalten. Folgendes Beispiel sei mitgeteilt.

Versuch 5. (Fig. 7.)

Vorgelegt im Versuchsgefäss: 90 ccm Wasser, 10 ccm 1-norm. H_2SO_4.
Zugetropft: 1-norm. Kalilauge.

Zusatz ccm	E. K. Volt	Zusatz ccm	E. K. Volt
0	0·000	9·9	0·329
1·0	0·013	10·1	0·486
2·0	0·019	10·5	0·585
6·0	0·040	12·0	0·622
9·0	0·052	16·0	0·646
9·5	0·106	20·0	0·667
9·7	0·163		

Der Umschlag des Phenolphtaleïns erfolgt bei 9·9 ccm.

Schwefelsäure und Natronlauge ergaben ebenso wie Salzsäure und Natronlauge einen kleinern Wert, als wenn Kalilauge benutzt wurde. So wurde erhalten:

Versuch 6. (Fig. 8.)

Vorgelegt im Versuchsgefäss: 90 ccm Wasser, 10 ccm 1-norm. H_2SO_4.
Zugetropft: 1-norm. Natronlauge.

Zusatz ccm	E. K. Volt	Zusatz ccm	E. K. Volt
0	0·000	10·0	0·440
2	0·008	10·1	0·482
4	0·014	10·3	0·519
6	0·024	10·5	0·534
8	0·041	11·0	0·551
9	0·065	12·0	0·566
9·5	0·091	14·0	0·580
9·7	0·155	15·0	0·586
9·8	0·263	18·0	0·592
9·9	0·372	20·0	0·594

Der Umschlag des Phenolphtaleïns erfolgte bei 9·9 ccm.

Die Verwendung von Essigsäure statt Schwefelsäure oder Salzsäure ergab für Natronlauge und Kalilauge fast genau dasselbe. Es wird deshalb genügen, den Versuch mit Kalilauge anzuführen.

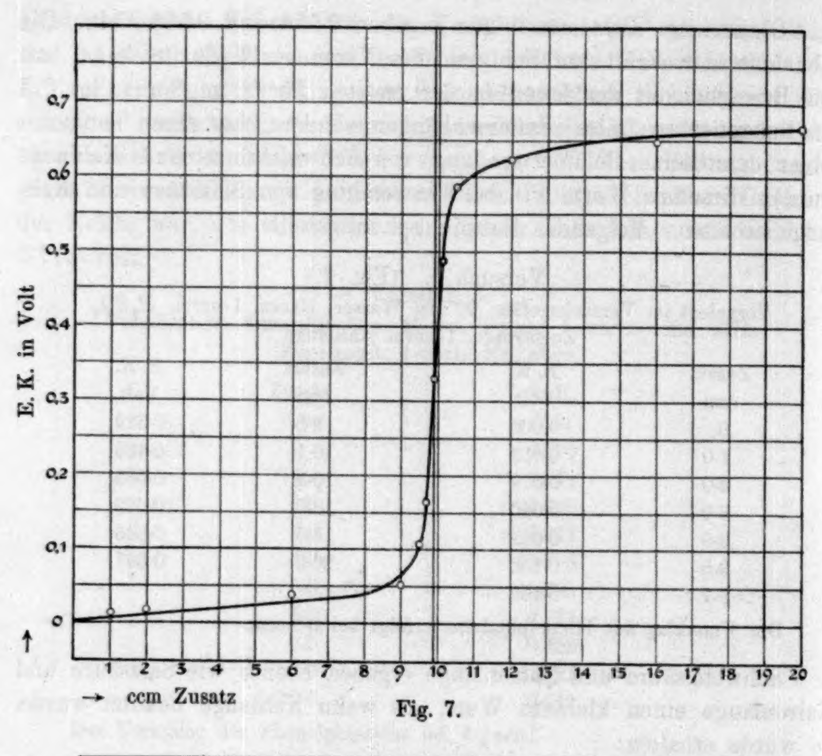

0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
E. K. in Volt
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20
→ ccm Zusatz

Fig. 7.

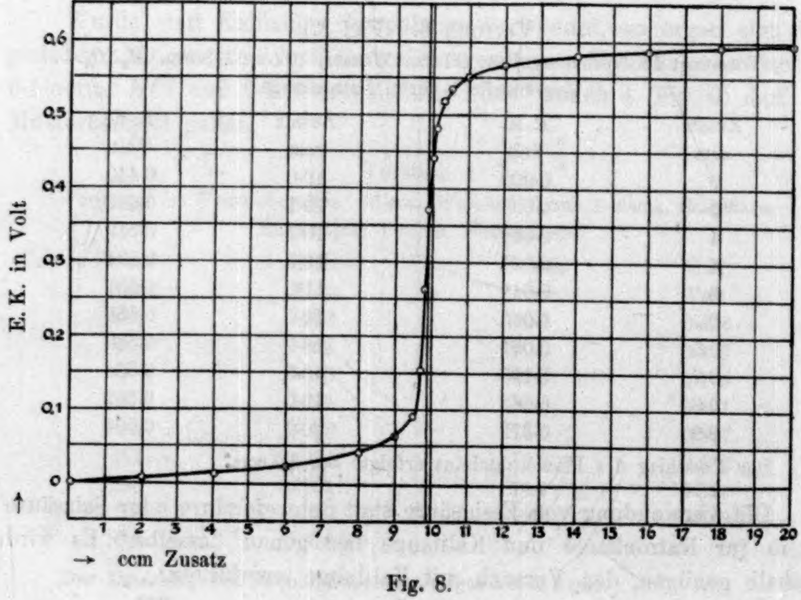

0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
E. K. in Volt
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20
→ ccm Zusatz

Fig. 8.

Versuch 7. (Fig. 9.)

Vorgelegt in Versuchsgefäss: 90 ccm Wasser, 10 ccm 1-norm. CH_3CO_2H.
Zugetropft: 1-norm. Kalilauge.

Zusatz ccm	E. K Volt	Zusatz ccm	E. K. Volt
0	0·000	9·7	0·242
0·5	0·064	9·9	0·378
1·0	0·096	10·1	0·476
2·0	0·113	10·5	0·501
3·0	0·131	12·0	0·515
5·0	0·128	14·0	0·521
7·0	0·130	16·0	0·531
9·0	0·150	20·0	0·534
9·5	0·191		

Der Umschlag des Phenolphtaleïns erfolgte bei 9·9 ccm.

Die starke Rückdrängung der Säurespaltung durch die Acetationen spricht sich sehr deutlich in den Kraftwerten (Fig. 9) aus.

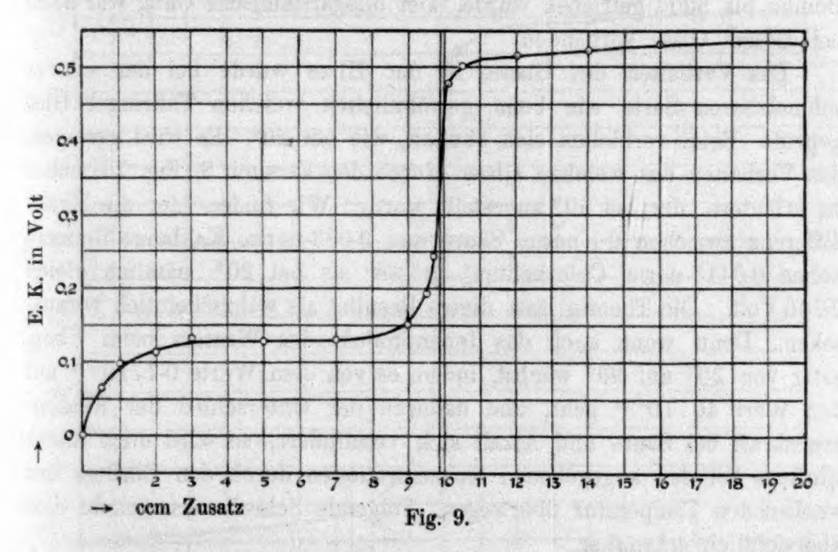


Fig. 9.

Von Rohren aus andern leicht schmelzbaren Gläsern hatte die Firma Schott & Gen. die Güte, uns solche von Nr. 1275^{III} und Nr. 397^{III} ihrer Schmelzliste zu senden. Das erstere ist blau gefärbt, kieselsäurearm und natronreich, das zweite ist farblos, wesentlich reicher an Kieselsäure und ärmer an Alkalien. Das blaue alkalireiche Glas ergab, frisch geblasen und ohne Vorbehandlung für 0·1-norm. Säure und 0·082-norm. Alkalilauge, eine Kraftdifferenz von 0·60 Volt. Nach dem Ausdämpfen wurden kleinere Werte zwischen 0·34 Volt und

0·53 Volt immer bei bilogarithmischem Gange gefunden. Das weisse alkaliärmere und kieselsäurereichere Glas gab, frisch geblasen, 0·30 Volt. Nach dem Ausdämpfen war der Wert nur noch 0·2 Volt.

Zahlreichere Versuche wurden dem gewöhnlichen schwer schmelzbaren Jenaer Glas gewidmet. Dieses Glas zeigte in ganz frisch geblasenem Zustande kaum eine Kraftdifferenz gegen Säure und Lauge. Ausdämpfen brachte keine wesentliche Veränderung hervor. Nachdem aber die Kugelrohre in einem Autoklaven mit Wasser 2 Stunden auf 200° erhitzt worden waren, wurden beim Übergang von 0·1-norm. Säure zu 0·1-norm. Alkali 0·1 Volt Kraftdifferenz in demselben Sinne wie beim weichen Glase beobachtet. Weitere 8 Stunden im Autoklaven auf 250° getriebene Einwirkung des Wassers bewirkte, dass nunmehr die Kraftdifferenz 0·3 Volt erreichte. Das Glas wurde dabei matt und rauh. Über diesen Wert gelangte die Kraftdifferenz auch dann nicht hinaus, als die Temperatur bei der Vorbehandlung mit Wasser in der Bombe bis 300° getrieben wurde. Der bilogarithmische Gang war auch bei diesem Glase vorhanden.

Das Verhalten des Glases in der Hitze wurde bei der schwer schmelzbaren Sorte wie beim gewöhnlichen weichen Thüringer Glas geprüft. Beide verhielten sich ähnlich, wie bei 20°. Es wird genügen, das Verhalten des weichen Glases durch den Versuch 8 (Fig. 10) näher zu erläutern, der bei 90° angestellt wurde. Wir finden hier die Kraftdifferenz zwischen 0·1-norm. Säure und 0·083-norm. Kalilauge (letztere neben 0·0415-norm. Chlorkalium) grösser als bei 20°, nämlich gleich 0·706 Volt. Die Theorie lässt dieses Resultat als wahrscheinlich voraussehen. Denn wenn auch das Ionenprodukt des Wassers beim Übergang von 20° auf 90° wächst, indem es von dem Werte $0{\cdot}7 \,.\, 10^{-14}$ auf den Wert $40 \,.\, 10^{-14}$ geht, und dadurch der Unterschied der Phasengrenzkraft bei Säure und Alkali sich vermindert, so wird doch dieser Einfluss bei den angegebenen Konzentrationen durch den Einfluss der wachsenden Temperatur überwogen. Folgende Schreibweise macht dies übersichtlich erkennbar.

$$E = RT \ln C_{H^{\cdot}\,(\text{Säure})}\, C_{OH'\,(\text{Alkali})} - RT \ln K_w,$$

$$E_{20} = 0{\cdot}0581 \log^{10} C_{H^{\cdot}\,(\text{Säure})}\, C_{OH'\,(\text{Alkali})} + 0{\cdot}822,$$

$$E_{90} = 0{\cdot}0720 \log^{10} C_{H^{\cdot}\,(\text{Säure})}\, C_{OH'\,(\text{Alkali})} + 0{\cdot}892.$$

Man sieht, dass für 1-norm. OH'-Ionen und $H^{\cdot}$ die Phasengrenzkraft bei 90° um 70 Millivolt höher ist. Für 0·1-norm. OH'-Ionen und $H^{\cdot}$-Ionen vermindert sich der Unterschied auf 42 Millivolt und für 0·001-norm. OH'-Ionen und $H^{\cdot}$-Ionen wird die Kraft bei 90° bereits kleiner als bei 20°.

Versuch 8. (Fig. 10.)

Vorgelegt im Versuchsgefäss: 45 ccm Wasser, 5 ccm 1-norm. Salzsäure.
Zugetropft: 1-norm. Kalilauge.

Zusatz ccm	E. K. Volt
0	0·000
2	0·017
4	0·042
4·5	0·113
4·8	0·153
4·9	0·368
5·0	0·608
5·2	0·655
6·0	0·684
8·0	0·700
10·0	0·706

Versuchstemperatur 90°. Umschlagspunkt des Phenolphtaleïns 4·9 bis 5·0 ccm.

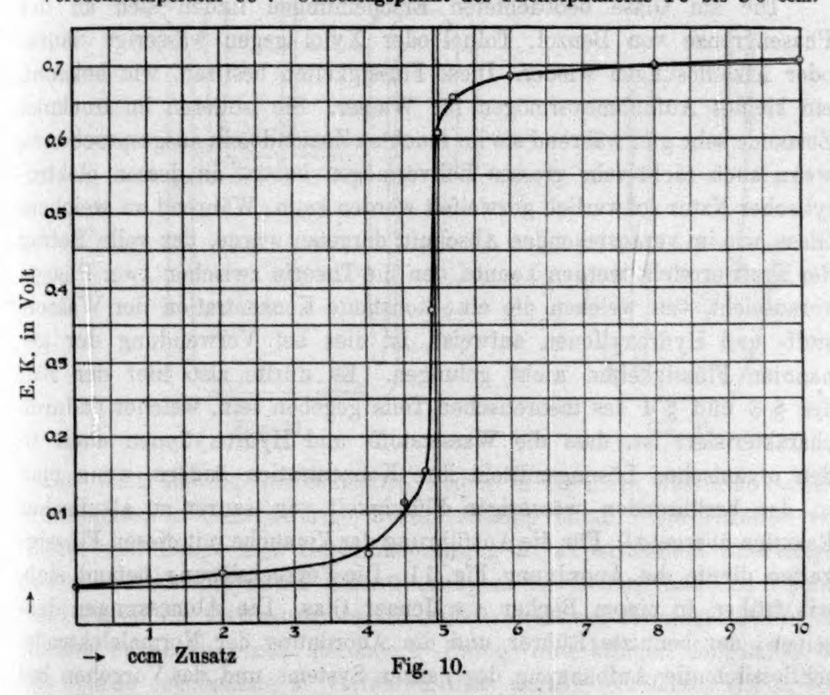


Fig. 10.

Der Einfluss, welchen die Temperatur auf die Dissociation der Säure und der Lauge und auf das Kontaktpotential an der Mündung des Chlorkaliumhebers ausübt, ist nicht scharf auswertbar, weil die nötigen Daten nicht alle bekannt sind, aber man kann auf Grund einer Überschlagsrechnung sicher behaupten, dass er nur gering ist.

Zum Schlusse wollen wir noch erwähnen, dass wir bei gewöhnlicher Temperatur weiches Glas in üblicher Weise benutzt haben, um die Kraftänderung zu bestimmen, wenn 0·001-norm. Sodalösung mit Kohlensäure gesättigt wurde. Wir fanden 0·15 Volt. Dieser mehr qualitative Versuch soll erläutern, dass die physiologisch wichtigen schwachen Aciditätsänderungen erhebliche Kräfte wecken.

Zusammenfassend stellen wir fest, dass man den charakteristischen bilogarithmischen Gang am Glase immer findet. Ob man den vollen Wert der Säurealkalikette erhält, hängt in erster Linie von der Beschaffenheit und Vorbehandlung des Glases möglicherweise auch daneben etwas von dem spezifischen Verhalten des benutzten Elektrolyten zum Glase ab.

B. Versuche mit wasserlösenden Flüssigkeiten.

Die am Glase beobachteten Erscheinungen finden sich an der Phasengrenze von Benzol, Toluol oder Xylol gegen wässerige Säure- oder Alkalilösungen wieder. Diese Flüssigkeiten besitzen, wie bekannt, ein kleines Aufnahmevermögen für Wasser. Sie isolieren im trocknen Zustande sehr gut, während sie im feuchten Zustande ein ausgesprochenes, wenn auch nicht sehr grosses Leitvermögen haben, an dessen elektrolytischer Natur schwerlich gezweifelt werden kann. Während an weichem Glase, wie im voranstehenden Abschnitt dargetan wurde, der volle Betrag der Kraft erreicht werden konnte, den die Theorie zwischen zwei Phasen voraussieht, von welchen die eine konstante Konzentration der Wasserstoff- und Hydroxylionen aufweist, ist dies bei Verwendung der genannten Flüssigkeiten nicht gelungen. Es dürfte also hier der Fall des § 3 und § 4 des theoretischen Teils gegeben sein, welcher dadurch charakterisiert ist, dass die Wasserstoff- und Hydroxylionen auch in den organischen Lösungsmitteln ihre Konzentration ändern, wenn man in der berührenden wässerigen Flüssigkeit von saurer zu alkalischer Reaktion übergeht[1]). Für die Ausführung der Versuche mit diesen Flüssigkeiten diente die Anordnung Fig. 11. Die Versuchslösung befand sich, wie früher, in einem Becher aus Jenaer Glas. Die Abmessungen desselben, der benutzte Rührer und die Anordnung der Normalelektrode, schliesslich die Aufhängung des ganzen Systems und das Vorgehen bei der Messung waren dieselben wie früher. Nur insofern bestand ein

[1]) Es sei hinsichtlich des Glases daran erinnert, dass, wenn in demselben nur das Kation, wie allgemein angenommen wird, beweglich ist, die Kräfte auch beim Vorliegen der im § 4 geschilderten Bedingungen so herauskommen müssen, wie wenn der Fall § 2 gegeben wäre.

Unterschied, als statt der Kugelröhre eine Benzol-, bzw. Toluol- oder Xylolschicht verwendet wurde. Diese Flüssigkeiten waren vorher durch Schütteln mit Wasser an Feuchtigkeit gesättigt worden. Sie wurden auf die Versuchslösung aufgegossen. Eine Messingstange mit Messingscheibe wurde als Elektrode in diese Schicht gesenkt. Die eingesenkten Teile waren amalgamiert. Ein Vulkanfiberring erlaubte, die Messingstange isoliert zu fassen und zu halten. Die zutropfende Lauge oder

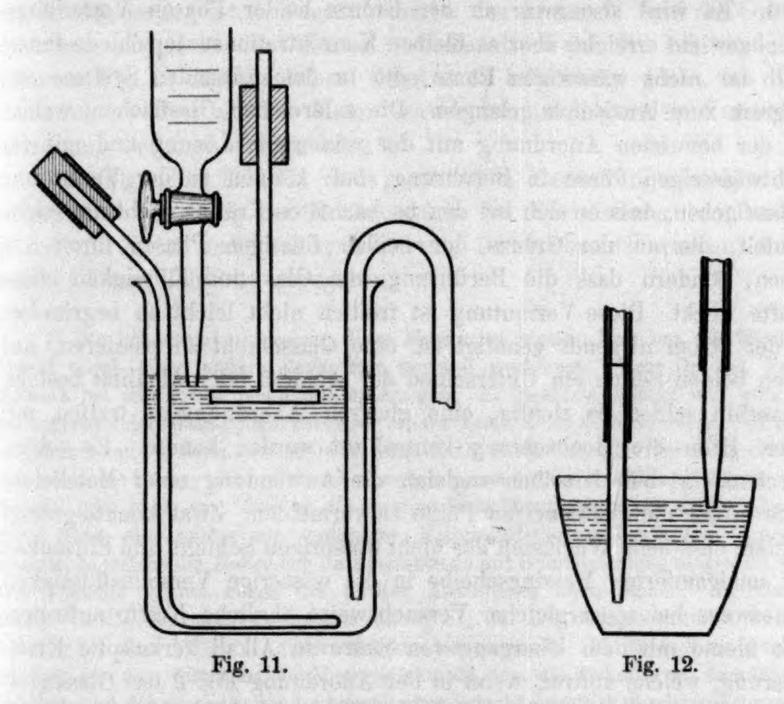


Fig. 11. Fig. 12.

Säure sank aus der Bürettenspitze, welche in die nicht wässerige Schicht eintauchte, in die wässerige Versuchslösung hinab. Die Titration von Säure und Lauge mit dieser Anordnung ist experimentell schwieriger als mit Glas. Die durch Erschütterungen der Bodens und des Tisches und durch die Bewegung des Rührers geweckten reibungselektrischen Kräfte erreichen einen störendern Betrag und klingen langsamer ab. Es wurde regelmässig so verfahren, dass nach jedem Zusatz durch vorsichtiges Bewegen des Rührers eine Vermischung der zugefügten Titerlösung mit dem Inhalt des Becherglases herbeigeführt wurde, ohne die Schicht der organischen Flüssigkeit mit der wässerigen Lösung zu vermischen oder wässerige Lösung an die amalgamierte Elektrode zu bringen. Dann wurde die Nadel des Elektrometers verfolgt. Dieselbe

schwankte zunächst, aber dann stellte sich ein Wert ein, der für die Alkalität, bzw. Acidität der Versuchsflüssigkeit charakteristisch war. Dieser Wert bleibt bei langem Zuwarten nicht vollständig gleich. Die Nadel kriecht vielmehr, nachdem er erreicht ist, ganz langsam in der Richtung kleinerer Kräfte weiter. Diese Erscheinung lässt sich durch die Überlegung erklären, dass bei der Bewegung des Rührers die nicht wässerige Schicht mit der wässerigen nicht durchgemischt wird. Es wird also zwar an der Grenze beider Phasen Verteilungsgleichgewicht erreicht, aber es bleiben Konzentrationsunterschiede innerhalb der nicht wässerigen Phase, die in dem ruhenden Systeme erst langsam zum Ausgleich gelangen. Die zahlreichen Glasflächen, welche bei der benutzten Anordnung mit der wässerigen Lösung und mit der nichtwässerigen Phase in Berührung sind, können zu der Vermutung Anlass geben, dass es sich bei den beobachteten Kräften nicht um solche handelt, die an der Grenze der beiden flüssigen Phasen ihren Sitz haben, sondern dass die Berührung von Glas und Flüssigkeit diese Kräfte weckt. Diese Vermutung ist freilich nicht leicht zu begründen, da der Strom nirgends genötigt ist, eine Glasschicht zu passieren, auf deren beiden Seiten ein Unterschied der Acidität oder Alkalität besteht. Immerhin schien es richtig, eine glasfreie Anordnung zu treffen, mit deren Hilfe die Beobachtung kontrolliert werden konnte. Es schien zweckmässig, bei derselben zugleich die Anwendung einer Metallelektrode in der nicht wässerigen Phase zu vermeiden. Zwar konnte gezeigt werden, dass beim Weglassen der nicht wässerigen Schicht und Einsenken der amalgamierten Messingscheibe in die wässerige Versuchsflüssigkeit keineswegs bei sonst gleicher Versuchsweise ähnliche Kräfte auftreten. Eine kleine mit dem Übergang von Säure zu Alkali verknüpfte Kraftänderung, welche auftrat, wenn in der Anordnung Fig. 2 das Glaskugelrohr durch die Messingscheibe ersetzt wurde, hatte vielmehr das entgegengesetzte Vorzeichen und verschwand überdies bei fortgesetztem Zusatz von Kalilauge zu der ursprünglichen sauren Versuchsflüssigkeit. Immerhin erschien es rätlich, den direkten Nachweis zu erbringen, dass die Säurealkalikräfte weder von der Anwesenheit des Glases, noch von der der Metallelektrode herrühren. Zu diesem Zwecke wurde die in der Fig. 12 skizzierte Anordnung verwendet, bei welcher sich die Versuchsflüssigkeit mit Benzol überschichtet in einem Quarztiegel befand. Zwei Normalelektroden waren mit Ansatzröhren aus Quarz versehen, von denen die eine in die Versuchsflüssigkeit und die andere in die Benzolschicht tauchte. Die Messung mit dieser Anordnung unter Verwendung des Spiegelbinantenelektrometers war schwierig, weil die Nadel besonders

unruhig war, und die Einstellung sehr langsam erfolgte. Aber immerhin liess sich mit Sicherheit ermitteln, dass die wässerige Schicht um 0·19 Volt positiver wurde, wenn ihre ursprünglich 0·1-norm. Acidität (Salzsäure) durch Zusatz von Kalilauge in 0·083-norm. Alkalität verwandelt wurde. Nach dem Alkalizusatz war die Flüssigkeit durch ein vorübergehend eingetauchtes Glasstäbchen vorsichtig umgerührt worden. Vor der Messung wurde das Stäbchen wieder entfernt. Das Vorzeichen der Kraftänderung ist, wie man bemerkt, das erwartete, und die Grösse derselben entspricht den Werten, welche die Versuche mit der Anordnung Fig. 11 ergeben haben, wenn auch keineswegs genau, so doch sicherlich so weit als bei dieser schwer zu handhabenden Versuchsanordnung verlangt werden kann[1]).

Die folgenden Tabellen und graphischen Darstellungen zeigen die Grösse und den Gang der Kräfte, welche bei Verwendung von Benzol, Toluol und Xylol, und zwar stets bei rund 20° beobachtet wurden. Auch hier sind nur Beispiele angegeben.

---

[1]) Die Schwierigkeit, welche diese Messungen bieten, liess uns die Wiederholung durch einen andern Beobachter wertvoll erscheinen. Herr Dr. Ing. Paul Krassa hat sich dieser Bemühung unterzogen. Er benutzte Benzol und ging in der angrenzenden Wasserphase entweder von 0·1-norm. KOH zu 0·084-norm. HCl oder umgekehrt von 0·1-norm. HCl zu 0·084-norm. KOH durch Zutropfen der entsprechenden normalen Lösung über. Er mass einerseits genau mit der Anordnung Fig. 11, anderseits ging er so vor, dass er die amalgamierte Messingelektrode dieser Anordnung durch eine poröse mit verdünnter Kaliumsulfatlösung beschickte Tonzelle ersetzte, in welche der Heber der Bezugselektrode mit Gummidichtung eingesetzt war. Die Tonzelle konnte wegen des dichten Abschlusses nicht rinnen. Ihr Boden tauchte in die Benzolschicht der Anordnung Fig. 11. Als Bezugselektroden wurden von ihm in allen Fällen Dezinormalelektroden verwandt. Durchmischung erfolgte so, dass vor dem Zutropfen die Messingelektrode, bzw. die Tonzelle aus dem Benzol gehoben und die wässerige mit der benzolischen Schicht gründlich durchgerührt wurde. Nach vollständiger Sonderung der Schicht wurde die ausgehobene Elektrode wieder eingesenkt. Die Ablesungen geschahen mit Fernrohr und Quadrantelektrometer. Bei allen Versuchen ergab sich der charakteristische Gang, wie ihn die Figg. 13 und 14 darstellen, mit den grossen Kraftänderungen am Neutralpunkt, den kleinen in stark sauren und alkalischen Gebieten. Die absoluten Werte der Kraftdifferenz waren kleiner als bei unsern ohne Durchmischung ausgeführten Beobachtungen und betrugen zwischen 0·187 Volt und 0·248 Volt. Herr Dr. Ing. Paul Krassa hat auch Chloroform und Nitrobenzol statt des Benzols benutzt. Der Gang der E. K. war völlig der gleiche, die absoluten Werte der Kraftdifferenz aber bei denselben Grenzkonzentrationen von Säure und Alkali viel kleiner, nämlich noch nicht ganz 0·1 Volt. Des bessern Leitvermögens wegen waren die Messungen bei diesen letztgenannten Flüssigkeiten viel leichter.

Vorgelegt als Versuchsflüssigkeit: 45 ccm H_2O, 5 ccm 1-norm. Säure.
(*a* Schwefelsäure, *b* Salzsäure, *c* Essigsäure).
Zugetropft: 1-norm. Lauge. (*na* Natronlauge, *ka* Kalilauge).

Zusatz ccm	E. K. Volt			
	a—ka	*b—ka*	*c—ka*	*b—na*
0	0·000	0·000	0·000	0·000
4	0·010	0·014	0·032	0·005
4·5	0·010	0·021	0·050	0·018
4·7	0·043	0·055	0·055	0·026
4·8	—	0·113	—	—
4·9	0·094	**0·223**	**0·085**	0·037
5·0	**0·161**	—	0·157	**0·070**
5·1	—	0·294	0·247	0·133
5·2	0·243	—	—	—
5·3	—	—	—	0·219
5·5	0·270	0·304	0·310	0·255
6·0	0·273	0·330	0·315	0·261
10·0	0·276	0·343	0·334	0·269

Phasengrenzkräfte—Benzol—Wasser ohne Korrektur für das entgegenwirkende Kontaktpotential: wässerige Versuchslösung — 1-norm. Chlorkaliumlösung.

Der Umschlagspunkt des Phenolphtaleïns ist durch fetten Druck der Zahlen kenntlich gemacht, bei denen, bzw. zwischen denen er erfolgte. Die zugehörige graphische Darstellung (Fig. 13) zeigt noch deutlicher, wie die Zahlen selbst, den bilogarithmischen Gang. Bei der Essigsäure macht sich hier deutlich, wenn auch in schwächerem Masse, als bei den entsprechenden Glasversuchen die starke Zurückdrängung der Säurespaltung durch das entstehende essigsaure Natrium geltend. Die entsprechenden Toluolversuche zeigen ein ganz gleiches Bild (Fig. 14).

Vorgelegt als Versuchsflüssigkeit: 45 ccm H_2O, 5 ccm 1-norm. Säure.
(*a* Schwefelsäure, *b* Salzsäure, *c* Essigsäure). Zugetropft: 1-norm. Kalilauge.

Zusatz ccm	E. K. Volt			Metaxylol
	a	*b*	*c*	
	Toluol			
0	0·000	0·000	0·000	0·000
4	—	0·039	0·036	0·010
4·5	0·023	0·087	0·062	0·020
4·7	0·034	0·116	0·082	0·040
4·9	0·081	0·158	0·099	0·084
5·0	**0·121**	**0·209**	**0·142**	**0·119**
5·1	0·188	**0·266**	**0·226**	0·184
5·3	0·238	0·326	0·287	0·239
5·5	0·246	0·369	0·311	0·286
6·0	0·248	0·401	0·319	0·358
10·0	0·248	0·418	0·372	0·368

Den vorstehenden Toluolversuchen *a*, *b* und *c* ist in der letzten Spalte ein Versuch mit Metaxylol hinzugefügt, bei welchem 45 ccm H_2O mit 5 ccm 1-norm. HCl vorgelegt waren und Kalilauge in gewohnter Weise zugetropft wurde. Alle diese Versuche sind mit der Anordnung

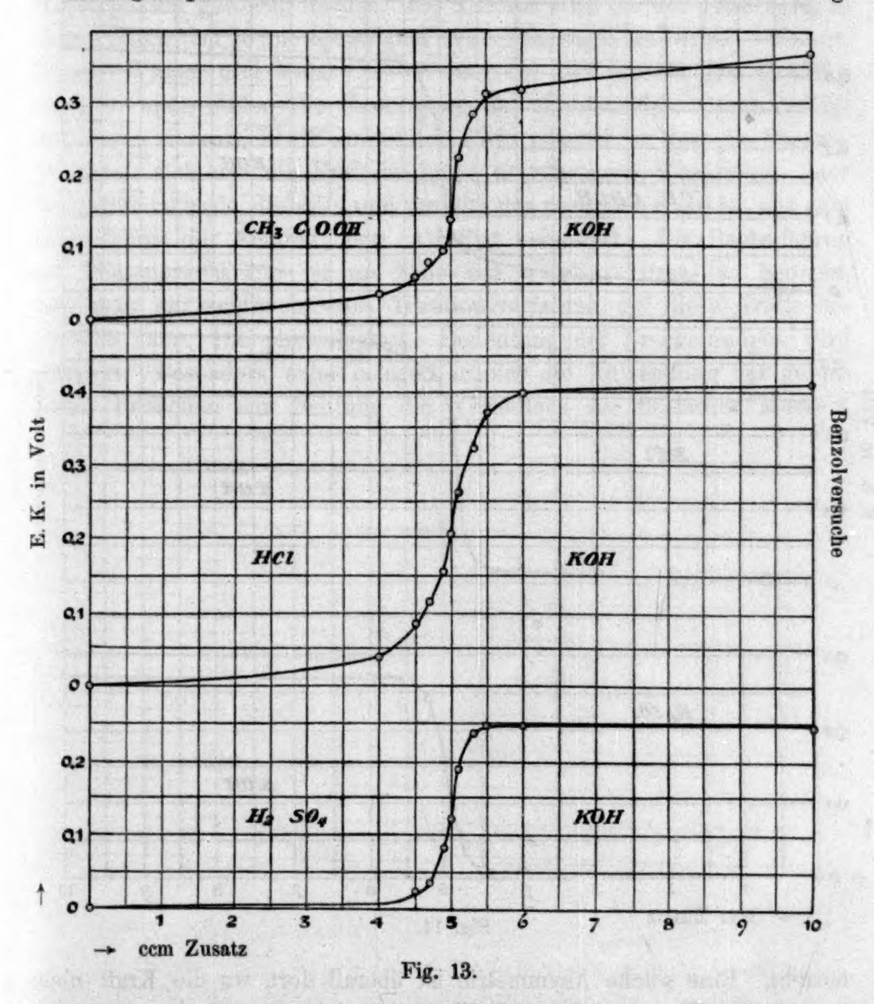


Fig. 13.

ausgeführt, die in Fig. 11 dargestellt ist. Die drei Toluolversuche sind auch in der graphischen Darstellung wiedergegeben.

Es sind gelegentlich bei den Versuchen Andeutungen für das Auftreten eines Maximums der Kraft, wie es in § 4 des theoretischen Teiles als möglich dargetan wurde, erhalten worden. Aber diese Andeutungen waren unsicher. Wir sehen deshalb von ihrer nähern Er-

örterung ab, und wir verzichten ebenso darauf, die Frage einer genauern Prüfung zu unterziehen, inwieweit eine Asymmetrie der Kurve zu beiden Seiten des neutralen Punktes bei den verschiedenen geprüften Fällen

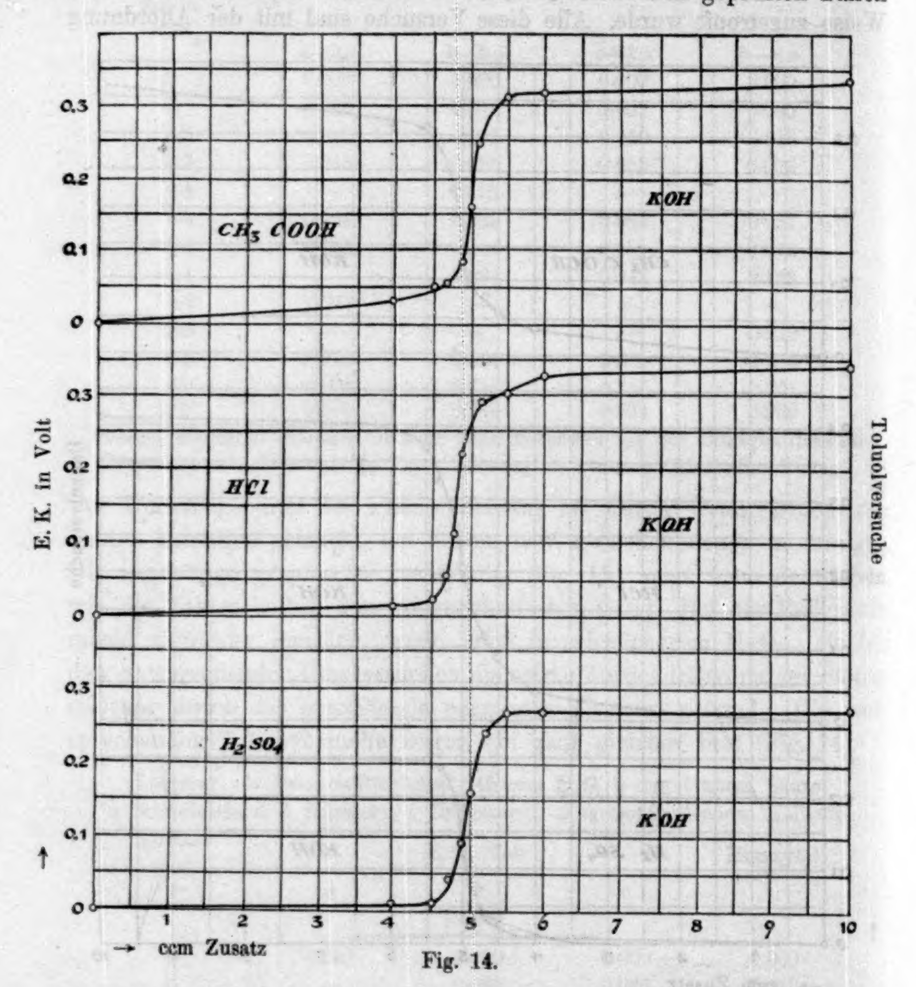


Fig. 14.

besteht. Eine solche Asymmetrie ist überall dort, wo die Kraft nicht den vollen Wert der Säurealkalikette erreicht, wie früher dargetan, prinzipiell möglich. Aber sie lässt sich nur nachweisen, wenn man hinsichtlich der Acidität und Alkalität in jedem Kurvenpunkte eine schärfere Kenntnis besitzt, als wir sie aus den zugetropften Mengen Säure und Lauge ableiten können.

Zusammenfassung.

In dieser Abhandlung wird die Theorie der Kräfte entwickelt, welche durch Säuren und Alkalien an den Grenzen elektrolytisch leitender Wasserphasen geweckt werden. Die Theorie wird an der Phasengrenze Glas—Wasser bei 20 und bei 90° und an der Phasengrenze Benzol—Wasser, Toluol—Wasser und Metaxylol—Wasser bei 20° geprüft. Die Prüfung ergab in allen Fällen die Bestätigung der theoretischen Gesetzmässigkeit, deren wesentliches Kennzeichen darin gelegen ist, dass die Phasengrenzkraft sich wie die Kraft an einer umkehrbaren Wasserstoff- oder Sauerstoffelektrode diesseits und jenseits des neutralen Punktes mit dem Logarithmus der Acidität, bzw. Alkalität verändert. Die Beobachtung der Phasengrenzkräfte ist im Falle des weichen Glases so bequem, dass man ein acidimetrisches Titrationsverfahren auf diese Kräfte begründen kann. Die physiologische Bedeutung der Erscheinungen wird erläutert. Besonders nahe gelegen scheint die Anwendung der gefundenen Tatsachen zur Deutung des Verhaltens des tierischen Muskels.

Piezochemische Studien. II.

Von

Ernst Cohen und L. R. Sinnige.

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 4. 09.)

Der Einfluss des Druckes auf die Löslichkeit.

1. Ehe wir die in unserer ersten Abhandlung[1]) erörterte Gleichung

$$E_\pi - E_0 = \pi(v_1 - v_2)$$

auf kompliziertere Systeme anwenden, wollen wir nachstehend ein Verfahren beschreiben, das uns in den Stand setzt, die Löslichkeit von Stoffen bei hohen Drucken mit derselben Genauigkeit zu ermitteln, als sich bei den bekannten Methoden zur Löslichkeitsbestimmung bei 1 Atm. Druck erreichen lässt.

Wie sich später (in unserer dritten Abhandlung) zeigen wird, war es erforderlich, die Löslichkeit des $CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$, bzw. des $ZnSO_4 . 7 H_2O$ bei 25·0° und wechselnden Drucken bis 1000 Atmosphären zu ermitteln, um die betreffenden Zahlenwerte dann weiter zur Berechnung anderer Grössen benutzen zu können.

Es handelt sich hier um ein Problem, das im allgemeinen auch beim Studium des P.T.X.-Diagramms beliebiger Stoffe von Wichtigkeit ist. Wir gedenken, hierauf später in einer speziellen Abhandlung zurückzukommen.

2. Bisher wurde der Einfluss des Druckes auf die Löslichkeit nur von einigen wenigen Forschern studiert, es fehlte eben ein brauchbares Verfahren.

Die Untersuchungen von Favre[2]), Moeller[3]), Sorby[4]) und Braun[5]) waren entweder nur qualitativer Natur, oder sie haben, insofern sie die quantitative Seite des Problems berühren, heute nur historisches Interesse, da Temperatur und Druck bei den betreffenden Versuchen nicht

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 1 (1909).
[2]) Compt. rend. **51**, 287 (1860).
[3]) Pogg. Ann. **117**, 386 (1862).
[4]) Proc. Roy. Soc. **12**, 538 (1863); Phil. Magaz. (4) **27**, 145 (1864).
[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 259 (1887). Wied. Ann. **30**, 250 (1887).

genügend scharf definiert waren. Ausserdem aber boten sie keine Garantie, dass das Sättigungsgleichgewicht tatsächlich eingetreten war.

Bedeutende Verbesserungen wurden von Ed. v. Stackelberg[1]) eingeführt, aber auch seine Ergebnisse sind mit grösster Vorsicht aufzunehmen. Dies zeigt sich denn auch, wo er selbst sagt[2]):

„Es bleiben bei diesem Verfahren immerhin noch wesentliche Mängel bestehen. Die fühlbarste Unbequemlichkeit ist das Fehlen eines Einblicks in den Verlauf des Versuches, eines Kriteriums für seine Beendigung. Nicht nur, dass eine Verletzung des Steigrohrs und Eintreten von Wasser aus der Pumpe, sowie andere grobe Störungen erst bei der Berechnung der Analysen entdeckt wurden, sondern es konnte überhaupt weder die Einstellung in das Sättigungsgleichgewicht, noch das vollständige Absetzen der suspendierten Kristalle mit Sicherheit als beendet angenommen werden. Ferner verstrich beim Entnehmen der Probe mehr oder weniger an Zeit, während welcher sich Verschiebungen zum neuen, dem normalen Druck entsprechenden Gleichgewichtszustande vollzogen. Wenn auch die in diesem Moment entstehenden Kristallflocken nicht so schnell sich absetzen konnten, so verhinderten doch derartige Trübungen, ebenso wie das Perlen absorbierter Luft, die noch vom Durchrühren aufgeschlämmten oder von den Wänden herabgefallenen Kristalle in der Probe wahrzunehmen.

Es gelang auch nicht, die Zeit zwischen dem Sinken des Druckes und der Abtrennung einer Probe dadurch abzukürzen, dass man mit einem Rest des Überdruckes einige Kubikzentimeter der Lösung durch die seitlich austretende Öffnung herausschleudern liess, da gleichzeitig immer ungelöste Kristalle mitgerissen wurden. Dabei geriet auch das Quecksilber unvermeidlicher Weise in den untern Teil des verlöteten Druckzylinders."

3. Andere Bestimmungen liegen unseres Wissens auf diesem Gebiete nicht vor, so dass in erster Linie ein Verfahren auszuarbeiten war, das die oben aufgezählten Fehler nicht aufwies. Die Anforderungen, die an derartige Versuche zu stellen sind, lassen sich folgendermassen zusammenfassen:

a. Temperatur und Druck, die während der Löslichkeitsbestimmung herrschen, müssen genau bekannt sein.

b. Es muss eine Vorrichtung zur Verfügung stehen, die uns in den Stand setzt, das Sättigungsgleichgewicht möglichst schnell und sicher zu erreichen.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **20**, 337 (1896).

[2]) Loc. cit. S. 351.

c. Die gebildete gesättigte Lösung muss sich zur Analyse vorbereiten lassen, ohne dass das Gleichgewicht sich verschiebt.

Wir glauben, dass das nachstehend beschriebene Verfahren tatsächlich diesen Anforderungen entspricht. Bei der Konstruktion der betreffenden Apparate hatten wir uns der intelligenten Beihilfe des Herrn J. W. de Groot, Mechaniker des van 't Hoff-Laboratoriums, zu erfreuen.

A. Der elektromagnetische Rührapparat.

4. In einen eisernen Ring A (Fig. 1) sind zwei dünne Eisenstäbe D und H_2 eingeschraubt. Ein isolierter Kupferdraht (0·4 mm Durchmesser) ist in sechs Windungen auf D gewickelt und in derselben Zahl von Gängen um H_2. Die Enden dieses Drahtes, der 12 m lang ist, stehen in Verbindung mit den isolierten Leitungsdrähten $G_1 G_2$ und $H_1 E_2$, die den Eisenring A durchsetzen. In dieser Weise bilden D und H_2 einen Elektromagnet. Dieser wirkt auf einen Eisenanker $F_1 F_2$, der auf einem Ring B aus Hartgummi festliegt. Letzterer ist mittels des Scharniers U_1 drehbar um das Ende der Kupferstange C, die gleichfalls in A verschraubt ist.

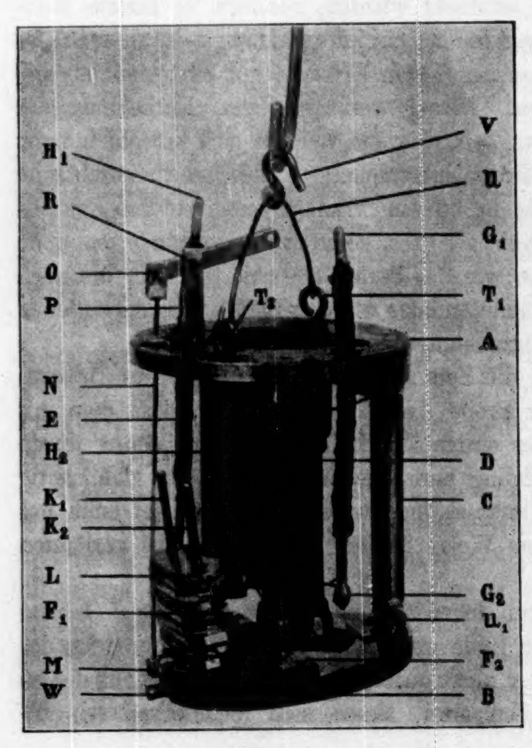


Fig. 1.

Wird nun der Anker von dem Elektromagnet angezogen, so wird der Ring B in horizontale Lage kommen, während derselbe wieder fällt, sobald der Strom unterbrochen wird. Findet die Unterbrechung des Stromes intermittierend statt, so wird der Punkt M eine auf- und abgehende Bewegung ausführen. Diese wird nun mittels eines Systems von Hebeln $MNOR$ und Scharnieren auf das Ende der kupfernen Stange OR überbracht, die um R drehbar ist.

Damit der Ring *B* infolge seines Gewichtes nicht zu weit falle, ist auf der Stange *N* ein kleiner Querdraht angelötet, der auf *A* fällt und in dieser Weise den Fall des Ringes *B* hemmt.

5. In die sich am Ende von *RO* befindliche Öffnung wird ein Geflecht aus Platindraht eingehängt, das in seiner natürlichen Grösse in Fig. 2 abgebildet ist. Dieser Körper wird mit sehr dünnem Leinen bekleidet, so dass das Ganze eine Art Körbchen bildet.

Arbeitet der Elektromagnet, so ist dieses Körbchen in fortwährender auf- und abgehender Bewegung. Es wird nun in ein Glasröhrchen von der in Fig. 6 abgebildeten Form eingehängt, das die zu sättigende Flüssigkeit enthält.

Dieses Glasrohr ist 5·7 cm hoch und hat einen Durchmesser von 1·5 cm; es wird zwischen den Ringen *A* und *B* des Apparates eingehängt.

Der ganze Apparat wird mittels des kupfernen Henkels *U* und der Haken *V*, $T_1 T_2$ an der untern Seite des Deckels der Kompressionsbombe (Fig. 3) aufgehängt.

Fig. 2.

6. Soll nun die Löslichkeit irgend eines Stoffes bei bestimmter Temperatur (z. B. bei 25·0°) und bestimmtem Drucke (z. B. bei 1000 Atm.) ermittelt werden, so verfährt man folgendermassen: Der Platinkörper wird in ein gut schliessendes Leinensäckchen gehüllt, das mit starkem Bindfaden an der obern und untern Seite abgeschnürt wird. Man füllt das Säckchen mit feingepulverter Substanz und durchfeuchtet dieselbe mit einer bei 25·0° (1 Atm.) gesättigten Lösung der Substanz. Nunmehr wird das Ganze mittels eines kleinen Platinhakens, der in die Öffnung am Ende des Hebels *OR* greift, aufgehängt. Das Glasgefäss (Fig. 6) füllt man mit einer bei etwa 25° gesättigten Lösung der Substanz. Sodann bringt man das Körbchen ins Gleichgewicht, indem man einige kleine Bleiblättchen auf den Hartgummiring *B* legt. Zu diesem Zwecke sind auf dem Anker $F_1 F_2$ zwei kupferne Stifte $K_1 K_2$ eingelassen, die die an zwei Stellen durchlochten Bleigewichte *L* tragen können. Sind diese Gewichte ungefähr gleich schwer, wie das mit der feuchten Substanz gefüllte Körbchen, so hat der Elektromagnet nur eine äusserst geringe Arbeit zu leisten. Sodann hängen wir den ganzen Apparat an eine kleine Öse aus Seide, die sich an der untern Seite des Deckels der K. B. befindet. Die Poldrähte $H_1 H_2$, $G_1 G_2$ (Fig. 1) werden mittels dünner, beweglicher Kupferdrähte an die Polschrauben *P* und *D* (Fig. 4) der K. B. gelötet, und nun wird der Deckel auf die K. B. aufgesetzt und der kleine elektromagnetische Apparat also in die Bombe eingeschlossen. Der elektromagnetische Rührstrom,

der durch die Schrauben *P* und *D* (Fig. 4) zugeleitet wird, wurde einer Batterie von vier grössern Akkumulatoren entnommen. Die Stromstärke liess sich mittels eines Widerstandes regulieren, der sich mit einem Ampèremeter in dem Stromkreise befand.

7. Zur Erzeugung der erforderlichen intermittierenden Unterbrechung des Stromes benutzten wir den Apparat, der in $^1/_8$ seiner natürlichen Grösse in Fig. 5 abgebildet ist.

Auf einem Holzblock *A* ist ein Stativ *F* montiert, das eine horizontale Achse *G* trägt. Dieser ist an dem einen Ende eine kleine Schnurscheibe *H* aufgesetzt, die von einem kleinen Heissluftmotor in Bewegung versetzt werden kann. Am andern Ende der Achse *G* ist eine Nickelscheibe *K* angebracht, deren eine Hälfte in eine mit Quecksilber gefüllte Rinne in dem Holzblock *B* eintaucht. Die Nickelscheibe *K* ist durch die Achse in Verbindung mit einer zweiten Nickelscheibe (*L*), die die Form eines Zirkelsektors hat. Die Oberfläche von *L* ist etwa $^1/_3$ derjenigen von *K*. Wird die Scheibe *H* gedreht, so durchläuft *L* die mit Quecksilber gefüllte Rinne *C*, die sich in dem Holzblock *B* neben der ersten befindet. Die beiden Rinnen stehen mit den Polschrauben *D* und *E* in Verbindung. Wird nun dieser Apparat in den Stromkreis des elektromagnetischen Rührapparates geschaltet, der sich in der K. B. befindet, so ist es wohl ohne weiteres verständlich, dass

Fig. 3.

der Rührkörper beim Schliessen des Stromes hinunter, beim Öffnen aber hinauf gehen wird und in dieser Weise die Flüssigkeit durchrührt. Die

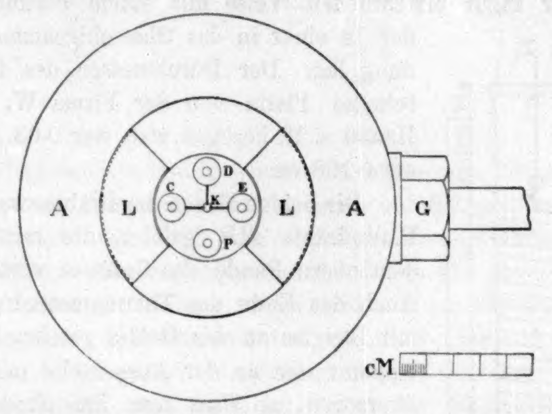


Fig. 4.

Zahl der Unterbrechungen lässt sich genau durch die Geschwindigkeit des Heissluftmotors regulieren.

Sämtliche Bestimmungen wurden ausgeführt bei 50 Unterbrechungen

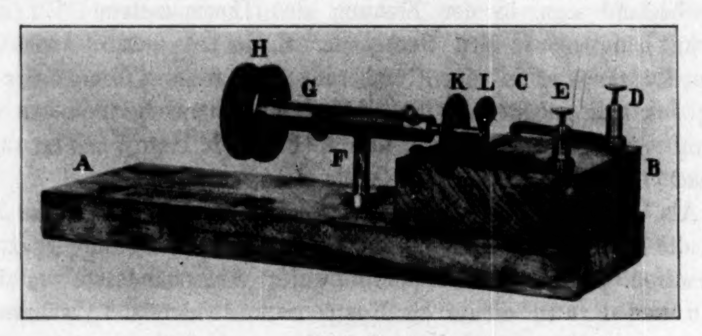


Fig. 5.

pro Minute, d. h. also, dass der Rührkörper pro Stunde 3000 mal auf- und abbewegt wurde, so dass die Rührung tatsächlich eine vortreffliche war.

B. Das Widerstandsthermometer.

8. Infolge der Wärmeentwicklung in dem Drahte des Elektromagnets erhöhte sich die Temperatur im Innern der K. B. Es war also in erster Linie nötig, die in dieser Weise erreichte Temperatur festzustellen, um dann die nötigen Anordnungen treffen zu können zur Erreichung einer im voraus festgesetzten, konstanten Temperatur. Wir

verwendeten zu diesem Zwecke ein Widerstandsthermometer. Das Glasgefäss, das die zu sättigende Flüssigkeit enthält (Fig. 6), wurde in der aus der Figur ersichtlichen Weise mit einem Platindraht umwickelt, der in einer in das Glas eingeätzten Schraubenwindung lag. Der Durchmesser des Drahtes, der als reinstes Platin von der Firma W. C. Heraeus in Hanau a. M. bezogen war, war 0·03 mm, seine Länge etwa 108 cm.

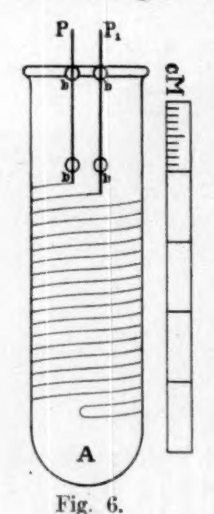


Fig. 6.

Die beiden Enden des Drahtes waren an schwerere Platindrähte PP_1 gelötet, die mittels Bleiglas mit dem obern Rande des Gefässes verschmolzen waren. Auch das Ende des Thermometerdrahtes war bei A mit Bleiglas an das Gefäss geschmolzen. Der ganze Apparat war an der Aussenseite mit Schellackfirnis überzogen, so dass man ihn ohne welche Schädigung des Drahtes bequem manipulieren konnte.

Die Platindrähte PP_1 waren an dünne Kupferdrähte gelötet, die zu den Polschrauben C', bzw. E' der K. B. führten (Fig. 3). Unsere nächste Aufgabe bestand nun in der Eichung des Thermometers. Zu diesem Zwecke hängten wir den Deckel der K. B. mit dem elektromagnetischen Rührapparat in einen Ölthermostaten, dessen Temperatur sorgfältig konstant gehalten wurde. Das Widerstandsthermometer wurde nun mittels der Polschrauben C und E (Fig. 3) in eine Wheatstonesche Brücke geschaltet.

Als bekannte Widerstände benutzten wir zwei Drahtrollen zu 100 Ω jede, die in der Phys.-Techn. Reichsanstalt zu Charlottenburg kontrolliert waren. Ein gleichfalls kontrollierter Widerstandssatz von Hartmann und Braun diente als Kompensationswiderstand, während ein Galvanometer (Weston-Instrument), das noch 0·01 Amp. angab, als Nullinstrument zur Verwendung kam.

9. Nachdem wir uns durch Einschalten eines bekannten Widerstandes an Stelle des Thermometers davon überzeugt hatten, dass die Schaltung in Ordnung war, ermittelten wir den Widerstand des Platinthermometers bei der Temperatur des Thermostaten. Bei allen Messungen wurde die betreffende Temperatur 10—20 Stunden konstant gehalten, während welcher Zeit wir uns mehrmals von der Konstanz des Widerstandes überzeugten. So wurde gefunden:

Tabelle 1.

Temperatur	Widerstand in Ω
25·0°	143·5
23·1	142·6
18·8	140·5
25·8	143·5
27·2	144·6
25·0	143·5

Da sich eine Widerstandsänderung von 0·1 Ω vollkommen scharf messen liess, so sind unsere Temperaturbestimmungen auf 0·2° genau.

10. Es liegt auf der Hand, dass sich diese Temperaturmessungen mit geringer Mühe hätten verfeinern lassen. Da es sich aber hier, wie sich in unserer dritten Abhandlung zeigen wird, nur um die Bestimmung von Korrektionsgrössen handelte, so haben wir uns vorderhand mit einer Genauigkeit von 0·2° begnügt. Dies entspricht bei den hier zu untersuchenden Löslichkeiten etwa 0·1% im Gehalt der gesättigten Lösung (beim Zinksulfat), während beim Kadmiumsulfat die Genauigkeit eine viel grössere ist. Wir werden aber bei einer spätern Gelegenheit, wo wir den Einfluss des Druckes auf die Löslichkeit mehr im allgemeinen behandeln werden, die Temperaturmessung noch näher erörtern.

11. Nun muss aber ferner darauf hingewiesen werden, dass sich der Widerstand eines Metalldrahtes auch (bei konstanter Temperatur) mit dem Drucke ändert, dem der betreffende Draht unterworfen wird[1]). Wir hatten also auch diesen Druckeinfluss auf unser Widerstandsthermometer ins Auge zu fassen.

12. Das Widerstandsthermometer wurde in die K. B. eingeführt, und sodann brachten wir den Druck auf 1000 Atm.

Nachdem das Temperaturgleichgewicht wieder hergestellt war, wurde der Widerstand gemessen. Die nachstehende Tabelle enthält die Messungen.

Tabelle 2.

Zeit	Widerstand in Ω
Vor der Kompression	140·9
Nach 40 Min.	140·3
„ 2·5 Stunden	140·3

Hieraus ergibt sich, dass bei der betreffenden Temperatur eine Druckerhöhung von 1000 Atm. den Widerstand von 0·6 Ω herabsetzt.

[1]) O. Chwolson, Bulletin de l'Académie impériale des Sciences de St. Pétersbourg, **27**, 187 (1881); Tomlinson, Phil. Trans. Roy. Soc. 1883. Erik Lisell, Om tryckets inflytande på det elektriska Ledningsmotståndet hos metaller samt en ny metod att mäta höga Tryck. Upsala 1902, Dissertation, wo auch ausführlichere Literaturangaben zu finden sind. Williams, Phil. Mag. (6) **13**, 635 (1907); Lussana, Nuovo Cim. (4) **10**, 73; (3) **5**, 305 (1903).

In gleicher Weise fanden wir, dass eine Druckzunahme von 500 Atm. den Widerstand um 0·3 Ω erniedrigt, während ein speziell dazu angestellter Versuch ergab, dass der Einfluss des Druckes bei 25·0° der nämliche ist, wie bei 18°.

Diese Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit den entsprechenden Versuchen Lisells[1]), der fand, dass für die reinen Metalle die Abnahme des Widerstandes der Druckzunahme proportional ist.

Ferner ist noch zu bemerken, dass das Druckgleichgewicht sich mit grosser Geschwindigkeit einstellt, sobald der Druck eine Änderung erfahren hat.

13. Schliesslich war noch der Einfluss der Wärmeentwicklung des elektromagnetischen Rührstromes auf die Temperatur im Innern der K. B. zu ermitteln.

Zu diesem Zwecke füllten wir in der auf S. 435 beschriebenen Weise das Körbchen mit Kadmiumsulfat und das Glasgefäss mit einer wässerigen Lösung desselben und stellten in dieser Weise die Bedingungen her, die bei den definitiven Versuchen herrschten. Nachdem der Apparat (Fig. 1) in die K. B. eingeführt war, wurde der Druck auf 1000 Atm. gebracht und der Rührstrom eingeschaltet. Wir regulierten denselben auf 1·9 Ampère, während die Zahl der Unterbrechungen auf 52 pro Minute gehalten wurde.

Das Anschlagen des Ankers auf die Pole des Elektromagnets hörte man sehr deutlich durch die Wand der K. B., sowie durch das Öl des Thermostaten und dessen Wandung hindurch, so dass man zu jeder Zeit Gewissheit darüber hatte, dass der Apparat gut funktionierte. Aus diesen Vorversuchen ergab sich, dass die Temperaturerhöhung im Innern der K. B. infolge des Rührstroms etwa 5° betrug. Da wir die Löslichkeit der betreffenden Stoffe bei 25·0° zu bestimmen beabsichtigten, brachten wir die Temperatur des Thermostaten auf 20° und hielten dieselbe konstant mittels eines Toluolregulators. Erst nun wurde zu den definitiven Versuchen geschritten.

C. Die definitiven Löslichkeitsbestimmungen.

a. Bestimmung der Löslichkeit von $CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$ bei 1000 Atm.

14. Nachdem wir in der oben beschriebenen Art und Weise das Säckchen, das als Rührkörper funktioniert, mit feingepulvertem $CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$ beschickt hatten, und das Glasgefäss mit einer bei etwa 25° gesättigten Lösung dieses Salzes gefüllt war, wurden die Leitungsdrähte an die entsprechenden Polschrauben gelötet und der Rührapparat in die

[1]) Vgl. Fussnote S. 439.

K. B. eingeführt. Nunmehr wurde durch Einpressen von Öl der Druck auf 1000 Atm. gebracht und der Rührstrom eingeschaltet. Die Stromstärke wurde auf 1·9 Ampère gehalten, während die Zahl der Unterbrechungen 52 pro Minute betrug. Der Versuch wurde $4^1/_2$ Stunden fortgesetzt. Die Temperaturbestimmungen ergaben folgende Werte.

Tabelle 3.

Zeit	Widerstand in Ω
2 Uhr 45 Min. (Anfang)	141·5
3 „ 15 „	143·1
3 „ 45 „	143·3
4 „ 45 „	143·4
5 „ 45 „	143·4
6 „ 45 „	143·4

so dass wir 143·4 Ω als Mittelwert annehmen. Nach dieser Zeit wurde der Rührstrom ausgeschaltet, und der Druck schnell abgelassen. Sodann wurde der Deckel mit dem Rührapparat aus der K. B. entfernt und die Zuleitungsdrähte abgelötet. Das Glasgefäss wurde aus dem Apparat genommen und die gesättigte Lösung mittels einer Pipette daraus entfernt.

15. Da aber der ganze Rührapparat unter Öl gehängt war, schwamm auf der gesättigten Lösung eine dünne Schicht Öl. Um nun die gesättigte Lösung ohne eine Spur Öl zur Analyse vorzubereiten, benutzten wir eine kleine Pipette (Inhalt etwa 10 ccm), die in Fig. 7 abgebildet ist.

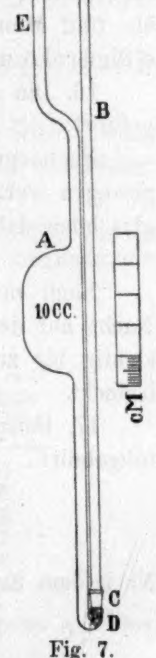


Fig. 7.

Das untere Rohr derselben ist am Ende umgebogen und trägt einen Schliff *D*. Hierin lässt sich ein eingeschliffener Glasstab *BC* einführen. Bei *B* ist ein Baumwollbausch eingeschaltet.

Dies ist speziell nötig, falls durch Druckzunahme Löslichkeitserniedrigung eingetreten ist. In diesem Falle liegen Kristalle am Boden des Gefässes. Eine Verschiebung des Gleichgewichtes nach dem Ablassen des Druckes ist innerhalb der wenigen Minuten, die zur Vorbereitung der gesättigten Lösungen für die Analyse in Anspruch nehmen, nicht zu befürchten, da der dem neuen Drucke (1 Atm.) entsprechende Gleichgewichtszustand sich durch Diffusion ausbilden müsste. Unsere Versuche haben dann auch ergeben, dass in dieser Richtung keine Fehlerquelle vorliegt. Bei Stoffen, deren Löslichkeit durch Druckzunahme erhöht wird, würde eine Verschiebung des

Gleichgewichts nach dem Ablassen des Druckes sich sogleich kund geben durch Kristallbildung durch die ganze Flüssigkeit.

Man verschliesst zunächst die Öffnung bei *C* mit dem Glasstab, führt die Pipette durch die Ölschicht in die gesättigte Lösung ein und zieht nun *BC* in die Höhe, während man bei *E* saugt. Nachdem die Pipette etwa zu $^2/_3$ gefüllt ist, verschliesst man *C* wieder mittels des Glasstabes und zieht die ganze Pipette wieder empor. Man reinigt dieselbe äusserlich mittels Äther, dreht sie dann um, so dass *E* nach unten kommt, öffnet *C* und lässt die Lösung bei *E* in einen zuvor gewogenen Porzellantiegel auslaufen, der sofort mit einem Uhrglas bedeckt wird. Dann wird das Ganze gewogen, und man schreitet zur Analyse.

Da selbstverständlich dem Auskristallisieren des gelösten Stoffes vorgebeugt werden muss, sind die beschriebenen Manipulationen mit grösster Geschwindigkeit auszuführen. In unsern Versuchen verliefen zwischen dem Momente, wo der Druck abgelassen wurde, bis zu dem Augenblick, wo die Lösung in den Tiegel ausgelaufen war, weniger als fünf Minuten. Übrigens konstatierten wir stets (im Falle übersättigter Lösungen), dass Kristallisation nicht eingetreten war.

16. Die Analyse der gesättigten Lösung wurde folgenderweise ausgeführt:

Nachdem dieselbe in dem mit einem Uhrglase bedeckten Tiegel gewogen war, wurde dieser auf einem Wasserbade erwärmt. Das Uhrglas blieb dabei auf dem Tiegel liegen, um Verspritzen der Flüssigkeit vorzubeugen.

Nach mehrern Stunden (meist blieben die Tiegel während der Nacht auf dem Wasserbade) wurde das Ganze auf freier Flamme vorsichtig bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. Auch jetzt blieb der Tiegel bedeckt.

17. Beispielsweise sei hier der Gang eines Versuches vollständig mitgeteilt:

Gew. Tiegel + Uhrglas + Lösung	30·5968 g
Gew. Tiegel + Uhrglas	23·6516 g
Gew. Lösung	6·9452 g

Nach dem Erhitzen bis zur Gewichtskonstanz:

Gew. Tiegel + Uhrglas + $CdSO_4$	26·7160 g
Gew. Tiegel + Uhrglas	23·6516 g
Gew. $CdSO_4$	3·0644 g

Hieraus findet man:

Gew. der gesättigten Lösung	6·9452 g
Gew. $CdSO_4$	3·0644 g
Gew. Wasser	3·8808 g

woraus sich für die Löslichkeit berechnet:

78·96% (= g $CdSO_4$ in 100 g Wasser).

Die Temperatur dieses Versuches ist gegeben durch den Widerstand 143·4 Ω. Erhöhen wir diesen Wert um 0·6 Ω (= Widerstandsabnahme unter dem Drucke von 1000 Atm., vgl. S. 439), so finden wir 144·0 Ω. Dieser Wert entspricht nun nach unsern Messungen auf S. 439 der Temperatur **26·0°**.

18. Ein zweiter Versuch, der in ganz derselben Weise ausgeführt wurde, ergab (bei 3½ stündiger Rührzeit)

78·79% bei **25·6°**.

b. Bestimmung der Löslichkeit von $CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$ bei 500 Atm.

19. Die erste Bestimmung dauerte 4 Stunden. Die Temperatur in der K. B. entsprach einem Widerstande von 143·2 Ω. Infolge der Widerstandsabnahme bei 500 Atm. ist dieser Wert um 0·3 Ω zu erörtern (vgl. S. 440), so dass die Temperatur **25·0°** war.

Die Analyse ergab, dass 2·9952 g $CdSO_4$ in 3·8476 g Wasser aufgelöst waren. Die Löslichkeit ist somit **77·85%**.

20. Die Schüttelzeit im zweiten Versuch betrug 5 Stunden. 3·8612 g Wasser hatten 3·0148 g $CdSO_4$ aufgelöst; die Löslichkeit ist also **78·08%**. Die Temperatur war **24·6°**.

21. Tabelle 4 enthält die Resultate unserer Bestimmungen am Kadmiumsulfat.

Tabelle 4.
Löslichkeit von $CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$.

Druck in Atm.	Temperatur	g $CdSO_4$ in 100 g Wasser	Löslichkeit bei 25·0°
1	25·0°	76·80	76·80
500	25·0	77·85	77·85
500	24·6	78·08	78·15
1000	26·0	78·96	78·77
1000	25·6	78·79	78·68

Bei der Berechnung der Zahlen der vierten Kolumne aus denen der zweiten und dritten wurde angenommen, dass $\frac{dL}{dt}$ bei 1000 Atm. gleich dem entsprechenden Werte bei 1 Atm., während für die Löslichkeit des $CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$ bei 25·0° und 30·0° die Werte 76·80, bzw. 77·78 angenommen wurden, wie sie in bester Übereinstimmung von

Mylius und Funk[1]), Kohnstamm und Ernst Cohen[2]) sowie von v. Steinwehr[3]) ermittelt wurden.

Dass diese Art der Berechnung hier genügend genau ist, werden wir in unserer dritten Abhandlung noch näher begründen.

c. Bestimmung der Löslichkeit von $ZnSO_4.7H_2O$ bei 1000 Atm.

22. Wir können uns hier sehr kurz fassen, da der Gang der Versuche im allgemeinen ganz derselbe war, wie oben beschrieben wurde. Über die Analyse der gesättigten Lösungen sei bemerkt, dass wir das Zinksulfat als $ZnSO_4.H_2O$ bestimmten. Dieses Hydrat bildet sich nach den Versuchen von Callendar und Barnes beim Abdampfen der Lösungen auf dem Wasserbade. Wir fanden, dass im Exsikkator über P_2O_5 dieses Hydrat auch nach langer Zeit vollständig unverändert bleibt[4]).

So wurde bei 1000 Atm. und einer Rührzeit von 4 Stunden, die Löslichkeit auf **57·95** bei **25·8°** bestimmt.

23. Ein zweiter Versuch (Rührzeit 5 Stunden) ergab **57·95**% bei **25·8°**, also ganz das nämliche Resultat.

d. Bestimmung der Löslichkeit von $ZnSO_4.7H_2O$ bei 500 Atm.

24. Erste Bestimmung: Es wurde 5 Stunden gerührt; Temperatur **25·8°**; Löslichkeit **58·32**%.

Zweite Bestimmung: Rührzeit 6 Stunden. Die Löslichkeit wurde bei **26·0°** zu **58·43**% gefunden.

25. Nach Abschluss dieser Versuche wurde das Widerstandsthermometer nochmals mit dem Normalthermometer verglichen; wir fanden, dass 25·0° einem Widerstande von 143·5 Ω entsprach, woraus sich ergibt, dass der Widerstand sich nicht geändert hatte.

26. Die beim Zinksulfat erhaltenen Werte sind in der Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5.

Druck in Atm.	Temperatur	g $ZnSO_4$ in 100 g Wasser	Löslichkeit bei 25·0°
1	25·0°	57·95	57·95
500	26·0	58·43	57·92
500	25·8	58·32	57·91
1000	25·8	57·95	57·55
1000	25·8	57·95	57·55

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 824 (1897).

[2]) Wied. Ann. **65**, 344 (1898).

[3]) Drudes Ann. **9**, 1046 (1902).

[4]) Proc. Roy. Soc. **62**, 147 (1897). Vgl. auch Ernst Cohen, Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 179 (1900).

Bei der Berechnung der Werte der vierten Kolumne wurde wiederum angenommen, dass $\frac{dL}{dt}$ bei 1000 Atm. denselben Wert hat wie bei 1 Atm. Wir berechneten $\frac{dL}{dt}$ aus der Gleichung:

$$L = 41{\cdot}80 + 0{\cdot}522\,t + 0{\cdot}004\,96\,t^2,$$

die die Bestimmungen von Callendar und Barnes[1]), sowie die von Ernst Cohen[2]) sehr genau darstellt.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Abhandlung wurde eine direkte Methode zur exakten Löslichkeitsbestimmung bei hohen Drucken (bis 1000 Atm.) beschrieben. Die Versuche nach diesem Verfahren lassen sich mit derselben Genauigkeit ausführen, wie Bestimmungen bei gewöhnlichem Drucke. Die Druckgrenze wird nur von der Widerstandsfähigkeit der benutzten Apparate bedingt.

Im Zusammenhang mit später mitzuteilenden Versuchen wurde das Verfahren benutzt zur Bestimmung der Löslichkeit von $CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$, bzw. $ZnSO_4 . 7 H_2O$ bei 25·0° und Drucken von 500 und 1000 Atm.

[1]) Vgl. Fussnote 4 auf S. 444.

[2]) Vgl. Fussnote 4 auf S. 444.

Utrecht, van't Hoff-Laboratorium, im April 1909.

Die Bildungswärmen von Kupro- und Kuprisulfid.

Von

H. v. Wartenberg.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 23. 5. 09.)

Für die Bildungswärme der Kupfersulfide aus den Elementen gab Thomsen[1]) folgende Daten:

$$\text{I} \quad 2\,Cu + S = Cu_2S + 20{\cdot}3 \text{ Kal.}$$
$$\text{II} \quad 2\,Cu + 2\,S = 2\,CuS + 20{\cdot}3 \text{ Kal.}$$

Die Reaktionen im Kalorimeter bestanden darin, dass Kupri- und Kuprosalzlösungen mit Schwefelnatrium gefällt wurden; hierbei bildete sich allerdings kein Kuprisulfid, sondern ein kolloidaler Körper, dessen Analyse auf $Cu_4S_3 + nH_2O$ stimmte. Erst durch Einführung einiger Hypothesen gelangte Thomsen zum Schlusse, dass die Addition von Schwefel an Kuprosulfid wahrscheinlich ohne wesentliche Wärmetönung verliefe, obigen Gleichungen entsprechend.

Bei Gelegenheit von Messungen über die Dissociationsspannung des Kuprisulfides durch Frl. Wassuchnow[2]) stiegen Bedenken gegen die Richtigkeit der Thomsenschen Zahlen auf. Akzeptiert man sie nämlich, so verlangt das Nernstsche Wärmetheorem in Gestalt der Annäherungsformel, dass der Dampfdruck von CuS mit dem von festem Schwefel identisch sein müsse. Man hat die Gleichungen:

$$\text{III} \quad 2\,Cu_2S + 4\,S_{\text{fest}} = 8\,CuS + 0$$
$$\text{IV} \quad 4\,S_{\text{fest}} = S_{4\text{gas}} - \lambda \text{ (Verdampfungswärme)}$$
$$\overline{\quad 4\,Cu_2S + S_4 = 8\,CuS + \lambda, \quad}$$

also:
$$\log p_{S_4} = \frac{-\lambda}{4{\cdot}57\,T} + 1{\cdot}75 \log T + 3, \tag{1}$$

während die entsprechende Formel für den Dampfdruck des festen Schwefels lautet nach IV:

$$\log p_{S_4} = \frac{-\lambda}{4{\cdot}57\,T} + 1{\cdot}75 \log T + 3. \tag{2}$$

---

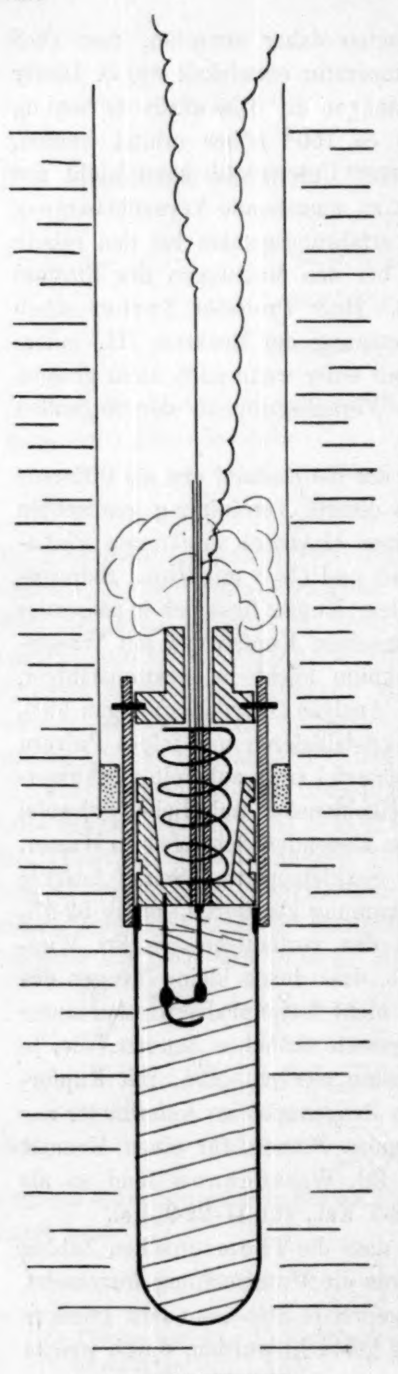
[1]) Thermochemische Untersuchungen III, 448 ff.

[2]) Dissertation Berlin 1909.

(1) und (2) sind identisch, und man muss daher erwarten, dass CuS denselben Schwefeldruck bei einer Temperatur entwickelt wie S. Dieser Überlegung entsprechen nun die Messungen der Dissociationsspannung von CuS nicht, vielmehr musste es ca. 150° höher erhitzt werden, um denselben Druck zu zeigen. Dieser Unterschied kann nicht gut durch die aus Mangel an Daten nicht zu umgehende Vernachlässigung der spez. Wärmen erklärt werden, da erfahrungsgemäss bei den relativ niedrigen Temperaturen (300—400°) bei den Messungen der Einfluss derselben 50—100° nicht übersteigt. Herr Professor Nernst schob daher diese Divergenz auf die Wärmetönung der Reaktion III, indem er die Erwartung aussprach, dass sie mit einer wenn auch nicht grossen Wärmeentwicklung verlief. Dies gab Veranlassung zu den folgenden Messungen.

Anstatt einer nassen Reaktion, bei der die Endzahl erst als Differenz vieler Summanden auftritt, wurde die direkte Vereinigung gemischten Kupfer- und Schwefelpulvers durch einen elektrisch erwärmten Platindraht benutzt, da Zersetzungen von CuS und Cu_2S mit Brom, Salpetersäure, Cyankalium nicht zum Ziele führten. Kupfer liess sich in passender Form durch Reduktion von Kahlbaumschem Kupferoxyd mit Wasserstoff bei 220° und Erwärmen im Vakuum leicht in reaktionsfähiger, feinpulveriger Form gewinnen. Seine Analyse (Oxydation) ergab 99% Cu-Gehalt. Schwefel wurde durch Umkristallisieren und feines Pulvern von Kahlbaumschem rhombischen Schwefel (S_α) zubereitet. Ausserdem wurde noch amorpher, in Schwefelkohlenstoff unlöslicher Schwefel (S_γ) benutzt, hergestellt durch Eingiessen siedenden Schwefels in Wasser, Pulvern und Extraktion mit CS_2 im Soxhletapparat. Seine Analyse (Oxydation mit Salpetersäure und Bestimmung als $BaSO_4$) ergab 99·5% S-Gehalt der Präparate. Da sich bei den vorläufigen von Frl. Wassuchnow angestellten Versuchen ergab, dass durch kleine Mengen des Gemisches (1—2 g) die Reaktion sich nicht fortpflanzte, wurden unter mässigem Druck aus dem Gemisch gepresste Stäbchen benutzt, die, je nachdem Kupro- oder Kuprisulfid erhalten werden sollte, mit Kupfer- oder Schwefelpulver umgeben in einem Reagenzglas im Kalorimeter zur Reaktion gebracht wurden mit Hilfe eines dünnen, für einen Moment auf ca. 500° erhitzten Platindrahtes. Frl. Wassuchnow fand so als Wärmetönungen für die Reaktion I 18·5 Kal., für II 22·9 Kal.

Nachdem so schon bewiesen war, dass die Thomsenschen Zahlen wahrscheinlich nicht richtig seien, wurde die Untersuchung fortgesetzt, aber mit der Modifikation, dass nicht gepresste Stäbe, sondern grössere Mengen des Gemisches zur Vereinigung gebracht wurden, durch welche



sich die Reaktion leicht fortpflanzte. Nach den bekannten Versuchen von Spring[1]) erschien es nämlich als nicht ausgeschlossen, dass schon beim Pressen eine geringe Vereinigung der Komponenten eintrat und die Wärmetönung im Kalorimeter verminderte.

Das Gemisch wurde in eine in der Figur abgebildete Reaktionskammer hineingewogen, die aus einem in ein Messingrohr eingekitteten Glasrohr bestand. Im Messingrohr bewegte sich ein durch eine Feder schwach auf das Pulver gepresster Kolben, an dem zwei Drähte befestigt waren, zwischen die der 0·025 mm dicke Platindraht zur Zündung gelötet war. Der eine dieser Drähte war isoliert durch den Kolben und durch den Bajonettverschluss geführt, mit dem die Feder gepresst wurde. Um das Kalorimeterwasser abzuhalten, war der Kopf durch einen Gummiring in ein weites Glasrohr eingedichtet, dessen Inneres einen losen Wattepfropfen zur Abhaltung von Wärmeströmungen enthielt. Dieser Apparat war in ein Kalorimeter (abgesprengtes Becherglas von 1·3 Liter Kapazität) gehängt, das in üblicher Weise durch einen Wasser- und zwei Blechmäntel möglichst gegen Wärme isoliert war. Durch den Aluminiumdeckel ragte das weite Glasrohr mit der Reaktionskammer, ein durch Schnurrollen mit der Hand bewegter Rührer und ein von der Reichsanstalt geeichtes, in $^{1}/_{100}{}^{0}$ geteiltes Beckmannthermometer. Das Kalorimeter wurde vor jedem Versuch auf $^{1}/_{10}$ g

[1]) Bull. Soc. chim. [2] **41, 492** (1884).

gewogen, um die Wassermenge (ca. 1200 g) zu ermitteln. Der Wasserwert aller wärmeaufnehmenden Teile (Kalorimeterglas, Thermometer, Rührer, Reaktionskammer, Reaktionsprodukt) wurde nach den Angaben in Ostwald-Luthers Physikochemischen Messungen zu 48·2 g ermittelt. Die zur Zündung benutzte elektrische Energie betrug höchstens ca. 0·1 Kal. (2 Volt . 3 Amp. . $^1/_{10}$ Sek.) und wurde vernachlässigt. Nach Einsetzen des Apparates wurde bis zur Einstellung eines konstanten Ganges (maximal 0·002° pro Minute) gewartet, die Zündung durch momentanes Schliessen eines Akkumulators bewirkt, und das Thermometer wieder bis zum Einsetzen eines konstanten Ganges beobachtet. Der Wärmeaustausch ging in ca. 6 Minuten vor sich, so dass bei den durchschnittlichen Temperaturerhöhungen um 0·5° die Gangreaktion meist unter 1 % blieb.

Zu den Messungen wurde bei der Cu_2S-Bildung Schwefel und Kupfer (letzteres im Überschuss über die theoretische Menge) auf mg gewogen, mit einer Federfahne gut gemischt und in die gewogene Reaktionskammer gefüllt und wieder gewogen. Darauf wurde noch etwas Kupferpulver aufgeschüttet, der Kolben mit dem Zünddraht aufgepasst mit Hilfe des Bajonettverschlusses und sogleich zum Versuch geschritten. Die Reaktionskammer war mit Kupferschablonenblech ausgekleidet, um auch sicher jede Spur Schwefel zu binden. Beim CuS wurde ein Überschuss von Schwefel angewandt und das Gemisch noch mit Schwefelpulver überschichtet. Natürlich verbrannte auch der in den Poren des Pulvers enthaltene Luftsauerstoff, wobei sich die Luft ausdehnte und das lose Pulver auseinander geschleudert hätte, wenn es nicht der Kolben zusammengehalten hätte. Eine erhebliche Fälschung durch die Wärmetönung der SO_2-, resp. CuO-Bildung konnte kaum eintreten, da diese bei der übertriebenen Annahme von etwa 2 ccm Luft in den Poren doch nur 1, resp. 0·4 Kal. betragen hätte, was in die Versuchsfehler fiel. Es trat beim Öffnen der Kammer auch nur ein kaum merklicher Geruch nach schwefliger Säure auf. Das Reaktionsprodukt bestand aus einem zusammengebackenen, kristallinischen Zylinder, der bei Anwendung von überschüssigem Schwefel von geschmolzenem, teilweise amorph erstarrtem Schwefel durchtränkt war. Die Wärmetönungen wurden berechnet, indem sie beim Cu_2S auf den nicht im Überschuss angewandten Schwefel beim CuS auf das Kupfer bezogen wurden.

Es mögen zunächst die bei Cu_2S erhaltenen Resultate tabellarisch wiedergegeben werden.

Tabelle 1.

Nr.	Temperatur-erhöhung korr.	Wasser-wert	kal.	Ange-wandt g S	% S der Mischung	Kal. pro Atom S	Bemer-kung
1	0·272	1188·7	323·5	0·543	7·8	19·10	S_α
2	0·340	1195·7	406·8	0·691	10·0	18·85	"
3	0·440	1198·2	527·5	0·884	12·7	19·12	"
4	0·442	1202·2	531·5	0·906	13·2	18·82	"
5	0·526	1222·8	643·5	1·086	15·3	18·98	"
6	0·571	1220·8	697·0	1·181	16·9	18·92	"
7	0·677	1214·2	822	1·498	19·7	17·60	"
8	0·695	1217·7	847	1·488	19·6	18·24	"
9	0·310	1204·7	373·7	0·617	9·0	19·40	S_γ
10	0·360	1184·0	426·3	0·685	10·0	19·95	"
11	0·351	1215·7	426·8	0·687	10·0	19·92	"
12	0·402	1210·9	486·8	0·796	12·0	19·58	"
13	0·426	1208·2	515·0	0·883	14·0	18·70	"

Die Messungen sind nach steigendem Prozentgehalt an Schwefel geordnet (die theoretische zur Cu_2S-Bildung nötige Menge ist 20·2%). Die Thermometerangaben sind nach der Eichung der Reichsanstalt korrigiert. Bei hohen Prozentgehalten (etwa 18%) erfolgte die Reaktion mitunter mit solcher Heftigkeit, dass Röhrchen und Kalorimeterglas zertrümmert wurden. Beim amorphen Schwefel verlief die Reaktion stets heftiger, so dass höhere Prozentgehalte nicht mehr untersucht wurden, und die Zahlen unzuverlässiger sind. Dieser Heftigkeit ist wohl auch zuzuschreiben, dass bei Nr. 13 etwas Schwefel unvereinigt verdampfte und trotz des übergeschichteten Kupferpulvers heraussublimiert war. Dieser Versuch wird daher auch im folgenden weggelassen. Nr. 7 und Nr. 8 wurden angestellt, um zu sehen, ob eine längere Aufbewahrung der Mischung eine allmähliche Vereinigung herbeiführt. Deshalb wurde die Mischung bei Nr. 7 14 Stunden, bei Nr. 8 5 Stunden stehen gelassen bis zur Zündung. Aus den kleinern Wärmetönungen ist in der Tat eine solche allmähliche Vereinigung zu erkennen. Da aber bei den andern Versuchen zwischen Mischung und Zündung maximal 1/4 Stunde verlief, kann sie nicht geschadet haben. Als Mittel (von Nr. 1—6, resp. 9—12) ergeben sich nun folgende Wärmetönungen:

$$2\,Cu + S_\alpha = Cu_2S_{\text{kristall.}} + 18{\cdot}97 \pm 0{\cdot}06 \text{ Kal. } (\pm 0{\cdot}3\%),$$

$$2\,Cu + S_\gamma = Cu_2S_{\text{kristall.}} + 19{\cdot}69 \pm 0{\cdot}13 \text{ Kal. } (\pm 0{\cdot}65\%).$$

Die Differenz ergibt die Umwandlungswärme $S_\gamma \rightarrow S_\alpha$:

$$S_\gamma = S_\alpha + 0{\cdot}72 \pm 0{\cdot}19 \text{ Kal. } (\pm 26\%).$$

Unter bessern Bedingungen fand Petersen[1]) durch Auflösen beider Modifikationen in Brom aus der Differenz der Lösungswärmen (2·72—1·81±0·02)

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 8, 611 (1891).

für diese Wärmetönung $0{\cdot}91 \pm 0{\cdot}02$ Kal. Die gefundene Zahl stimmt als Differenz zweier grossen Zahlen hiermit genügend überein, und es soll im folgenden gesetzt werden:

$$S_\gamma = S_\alpha + 0{\cdot}90 \text{ Kal.}$$

Die zur CuS-Bildung nötigen Manipulationen waren komplizierter. Es wurde S_α mit Kupfer nach bestimmtem Prozentgehalt abgewogen, eingefüllt und mit einer gewogenen Menge S_α überschichtet. Nach der Reaktion zeigte sich das Glasgefäss innerlich mit einer biegsamen Schwefelhaut überzogen und der übergeschichtete Schwefel partiell geschmolzen. Die ganze Masse wurde in einen Scheidetrichter geschüttet, mit CS_2 erschöpft, die CS_2-Lösung eingedampft und der restierende Schwefel bis zum Schmelzen erhitzt und gewogen. Bei der Reaktion spielen sich folgende Nebenreaktionen ab:

1. Umwandlung von S_α in amorphen, löslichen Schwefel
2. „ „ S_α „ S_β (monoklinen S)
3. „ „ S_α „ S_γ.

Für 1. ist diese Wärmetönung nicht bekannt (denn die Berthelotsche kleine Zahl ist vermutlich wie seine andern Umwandlungswärmen des Schwefels wertlos), für 2. ist sie sehr klein (für 1 Mol 0·077 Kal.)[1]) und kann vernachlässigt werden, für 3. schliesslich ist oben eine Umwandlungswärme von 0·90 Kal. pro Atom gesetzt worden, und damit kann eine Korrektur (ca. 1%) angebracht werden. Es liess sich nämlich die Menge des S_γ ermitteln, wenn man von der Gesamtmenge des benutzten Schwefels den zur CuS-Bildung nötigen und den freibleibenden, in CS_2 löslichen abzog und dann der gefundenen Menge entsprechend die oben ermittelte Wärmetönung zu der gefundenen addierte. (Der benutzte S_α hatte sich unter Wärmeverbrauch partiell in S_γ umgewandelt, d. h. der Wärmeeffekt war durch diese Nebenreaktion geschmälert. Die Korrektion ist also zu addieren.) Die Messungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt, die nach steigendem Prozentgehalt an Cu geordnet ist.

Die Tabelle zeigt ein ausgesprochenes Maximum der Wärmetönung für Mischungen mit 48—49% Cu, was sich auf folgende Weise erklären dürfte. Wie Frl. Wassuchnow gefunden hat, liegt die Bildungsmöglichkeit des CuS in einem nur kleinen Temperaturbereich. Oberhalb desselben bildet sich nur Cu_2S, weil der Dissociationsdruck grösser ist als 1 Atm., unterhalb desgleichen, weil die Reaktionsgeschwindigkeit zur CuS-Bildung zu klein ist. Durch verschiedene Beimengung von Schwefel lässt sich nun die Reaktionstemperatur beliebig ändern, da

[1]) Brönstedt, Zeitschr. f. physik. Chemie 55, 374 (1906).

durch momentane Schwefelverdampfung Wärme entzogen, und die Reaktionstemperatur herabgedrückt wird. Die grösste gemessene Wärmetönung wird der Wahrheit am nächsten kommen. Bei Nr. 1—3 war die Reaktion zu heftig, als dass sich alles *Cu* in *CuS* hätte umwandeln können, bei Nr. 9—11 war sie zu träge. Für Nr. 1 und 2 lässt sich die Bildung von Cu_2S aus den Zahlen der Tabelle nachweisen. Es war nämlich (Spalte VIII) mehr Schwefel in CS_2 löslich, als überhaupt als „überschüssig" vorhanden war — „überschüssig" unter der Annahme berechnet, dass sich *CuS* gebildet hätte. Diese Annahme muss daher falsch sein, und sich teilweise Cu_2S gebildet haben, so dass in der Tat noch mehr *S* überschüssig war, als in Spalte VIII verzeichnet ist.

Tabelle 2.

Nr.	I Temperaturerhöhung korr	II Wasserwert	III kal.	IV g *Cu*	V % *Cu* der Mischung	VI g_t *S*	VII freier *S*	VIII CS_2 löslicher *S*	IX S_γ	X kal. Korrektion	XI kal. pro 2 Atome *Cu*
1	0·331	1198·5	397·0	2·482	41·3	3·954	2·704	2·718	—	—	20·30
2	0·411	1200·0	493·0	2·888	44·4	4·449	2·991	3·073	—	—	21·70
3	0·453	1197·6	542·5	3·050	46·6	4·303	2·765	2·482	0·283	7·9	22·93
4	0·474	1203·8	570·5	3·137	48·0	4·628	3·046	2·764	0·282	7·9	23·48
5	0·475	1204·3	571·5	3·172	48·6	4·150	2·552	2·341	0·211	5·9	23·12
6	0·479	1200·8	575·5	3·202	49·0	4·298	2·680	2·503	0·177	5·0	23·05
7	0·470	1219·3	573·0	3·201	49·0	4·185	2·570	2·388	0·182	5·1	22·97
8	0·482	1203·2	580·0	3·210	49·2	3·927	2·313	1·196	0·468	13·1	23·50
9	0·470	1209·6	568·0	3·267	49·8	4·154	2·508	2·332	0·176	4·9	22·32
10	0·482	1214·4	585·5	3·378	52·2	3·908	2·208	2·039	0·169	4·8	22·23
11	0·463	1206·5	558·5	3·320	54·0	4·659	2·987	2·775	0·212	5·9	21·62

Zum bessern Verständnis sei Versuch Nr. 4 erläutert. Es wurden 3·050 g *Cu* mit 3·399 g S_α gemischt, so dass der Gehalt an *Cu* 46·6 % gegenüber dem für die *CuS*-Bildung nötigen 66·4 % betrug (Spalte IV und V). Darüber wurden 6·229 g Schwefelpulver geschichtet, so dass in Summa 4·628 g S_α im Reaktionsgefäss waren (Spalte VI). Wenn alles *Cu* bei der Reaktion in *CuS* umgewandelt wäre, so würden damit 1·582 g *S* verbraucht sein, so dass 3·046 g frei übrig blieben (Spalte VII). Nach Extraktion der Masse mit CS_2 und Eindampfen des Extraktes resultierten 2·746 g löslicher Schwefel (ein Gemenge aus α, β und amorphem Schwefel). Es waren also unlöslich 3·046 - · 2·764 = 0·282 g (Spalte VIII und IX). Da nun 1 Atom S_α 900 kal. verbraucht zur Umwandlung in S_γ, so verbrauchen 0·282 g 7·9 kal. (Spalte X). Diese wurden zu dem eigentlichen Wärmeeffekt (Spalte III) addiert und schliesslich die Wärmetönung für 2 Atome *Cu* berechnet (Spalte XI).

Bei Nr. 4—8 war das Reaktionsprodukt ein schön marineblaues Pulver, so dass sich die quantitative Bildung von *CuS* als sehr wahrscheinlich betrachten lässt. Da eine analytische Trennung vom Cu_2S leider nicht möglich ist, hat man allerdings keine Gewissheit. Das Mittel von Nr. 4—8 gibt nun für die Wärmetönung:

$$2\,Cu + 2\,S_\alpha = 2\,CuS_{\text{kristall.}} + 23{\cdot}22 \pm 0{\cdot}11 \text{ Kal. } (\pm 0{\cdot}48\%).$$

Die Zusammenstellung der gefundenen Bildungswärmen von Cu_2S und CuS ergibt nun schliesslich:

$$2\,Cu + 2\,S_\alpha = 2\,CuS + 23{\cdot}22 \pm 0{\cdot}11$$
$$2\,Cu + S_\alpha = Cu_2S + 18{\cdot}97 \pm 0{\cdot}05$$
$$\overline{Cu_2S + S_\alpha = 2\,CuS + \ \ 4{\cdot}25 \pm 0{\cdot}16 \text{ Kal } (\pm 3{\cdot}8\%).}$$

Der anfangs ausgesprochenen Erwartung gemäss, zeigen also diese Zahlen, dass sich die Anlagerung von Schwefel an Kuprosulfid in der Tat mit einer wenn auch nicht beträchtlichen Wärmeentwicklung vollzieht.

Als Resultat der Arbeit mögen folgende Gleichungen zusammengestellt werden:

$$2\,Cu + S_\alpha = Cu_2S_{\text{kristall.}} + 19{\cdot}0 \text{ Kal.}$$
$$Cu + S_\alpha = CuS_{\text{kristall.}} + 11{\cdot}6 \text{ Kal.}$$

Über die Erscheinungen, welche auftreten, wenn die Faltenpunktskurve der Dreiphasenlinie einer dissociierenden binären Verbindung begegnet.

Von

A. Smits.

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 4. 09.)

1. In einer vorigen Abhandlung [1]) habe ich schon darauf hingewiesen, dass die interessanten Systeme Metall—Sauerstoff, Metall—Wasserstoff und Metall—Stickstoff, zu welchen noch viele von den Systemen Metall—Halogen- und Metalloxyd—Säureanhydrid hinzugefügt werden können, zu dem Typus Äther—Anthrachinon gehören, jedoch komplizierter sind, indem hier Verbindungen auftreten.

Es ist aus einem chemischen Gesichtspunkt von der grössten Bedeutung, auch diese kompliziertern Erscheinungen zu betrachten, damit wir auf diesem Wege zur allgemeinen Einsicht in die Gleichgewichtserscheinungen gelangen, für den Fall, dass Verbindungen unter hohem Druck bis zu so hoher Temperatur aufgeführt werden, dass kritische Erscheinungen bei gesättigten Lösungen auftreten. Es fehlte bis heute noch an jeder Einsicht auf diesem Gebiete. Indem ich die Resultate meiner Untersuchung über Äther—Anthrachinon in Zusammenhang brachte mit den von mir betrachteten Fällen in der Abhandlung: „Beitrag zur Kenntnis der PX- und PT-Linien für den Fall, dass zwei Stoffe eine Verbindung eingehen, welche in der Flüssigkeits- und Gasphase dissociiert“ [2]), ist es mir gelungen, ein zusammenhängendes Bild von den oben erwähnten Erscheinungen zu entwerfen.

Bei allen Fällen, die ich hier kurz besprechen will, wird vorausgesetzt, dass die in Betracht gezogene Verbindung mit beiden Komponenten im flüssigen Zustand in allen Verhältnissen mischbar ist. Im allgemeinen ist unsere Kenntnis auf diesem Gebiete äusserst gering, und

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **51**, 193 (1905).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 513 (1906).

bei den hier von mir als Beispiel angeführten Stoffen besteht in dieser Hinsicht nicht die geringste Sicherheit.

2. Zunächst will ich den Fall betrachten, dass zwei Stoffe A und B eine dissociierende Verbindung $A_m B_n$ geben, deren Schmelzpunkt oberhalb der kritischen Temperatur des Stoffes A liegt. Dieser Fall tritt auf bei dem System $CaO—CO_2$. Ist nun die Löslichkeit der Verbindung $A_m B_n$ in A, bei der kritischen Temperatur von A noch un-

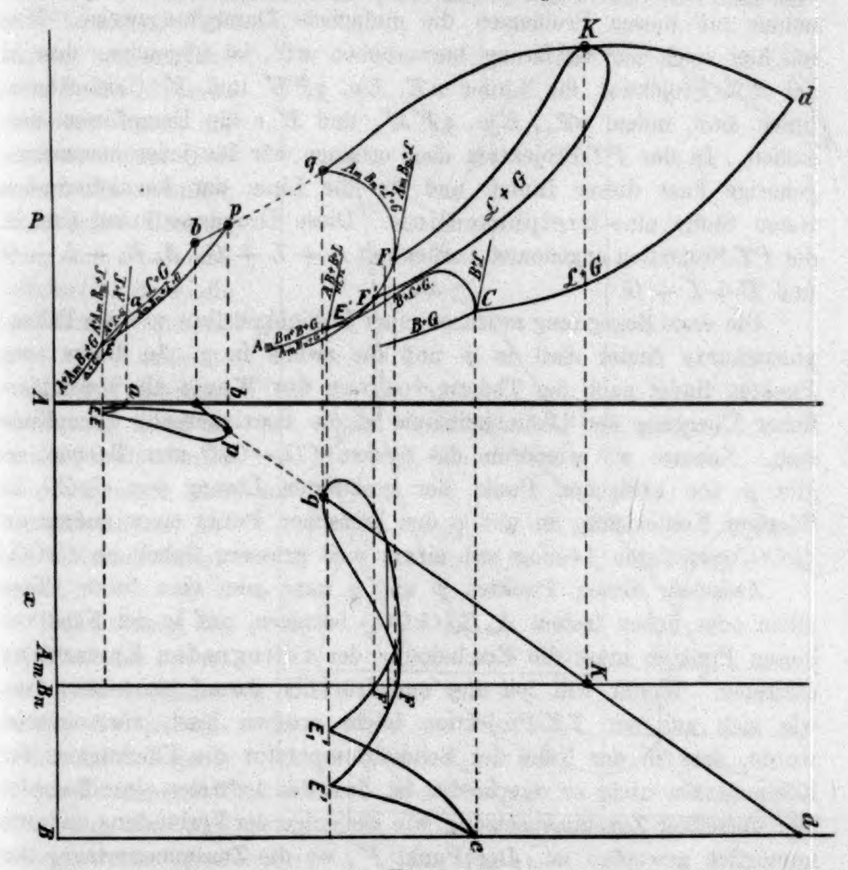


Fig. 1.

bedeutend, so wird die kontinuierliche Faltenpunktskurve, welche in dem kritischen Punkt von $A(CO_2)$ anfängt und in dem kritischen Punkt von $B(CaO)$ endet, der Löslichkeitslinie von $A_m B_n(CaCO_3)$ in flüssigem $A(CO_2)$ in zwei Punkten begegnen. Dass der Punkt p besteht, ist schon von Dr. Buchner[1]) gezeigt worden; die Temperatur dieses Punktes

[1]) Dissertation 1905, 106 und Zeitschr. f. physik. Chemie 54, 665 (1906).

liegt nicht merkbar oberhalb 31°, da die Löslichkeit von $CaCO_3$ im flüssigen CO_2 bei dieser Temperatur noch äusserst gering ist.

Dieser Fall wird in Fig. 1 dargestellt. Die obere Hälfte dieser Figur enthält die Projektion der Raumfigur auf der PT-Fläche, indem die untere Hälfte die Projektion des mit festem Stoff koexistierenden Zweiphasenstreifen[1]) nebst der Faltenpunktskurve angibt. Die Kombination dieser zwei Projektionen dünkt mich für eine erste Kenntnisnahme mit diesen Problemen die einfachste Darstellungsweise. Was ich hier noch zur Erklärung hervorheben will, ist folgendes: dass in der TX-Projektion die Linien aE, Ep, qFE' und $E'c$ Löslichkeitslinien sind, indem aE_1, E_1p, $qF'E'_1$ und E'_1c die Dampflinien darstellen. In der PT-Projektion aber erhalten wir für jedes zusammengehörige Paar dieser Linien und für die Linie der koexistierenden festen Stoffe eine Dreiphasenlinie. Diese Dreiphasenlinien sind in der PT-Projektion angedeutet worden mit $A + L + G$, $A_mB_n + L + G$ und $B + L + G$.

Die erste Begegnung zwischen einer Löslichkeitslinie und der Faltenpunktskurve findet statt in p und die zweite in q. In diesen zwei Punkten findet nach der Theorie von van der Waals ein kontinuierlicher Übergang der Löslichkeitslinie in die koexistierende Dampflinie statt. Nehmen wir wiederum das System $CO_2—CaO$ zum Beispiel, so gibt p den kritischen Punkt der gesättigten Lösung von $CaCO_3$ in flüssiger Kohlensäure an und q den kritischen Punkt einer andern an $CaCO_3$ gesättigten Lösung mit einem weit grössern Gehalt an $CaCO_3$.

Zwischen diesen Punkten p und q kann nun eine fluide Phase allein oder neben festem $A_mB_n(CaCO_3)$ bestehen, und in der Nähe von diesen Punkten muss die Erscheinung der retrograden Erstarrung auftreten. Weiter will ich hier nachdrücklich darauf hinweisen, dass, wie sich aus der TX-Projektion leicht ersehen lässt, vorausgesetzt wurde, dass in der Nähe der Schmelztemperatur die Flüchtigkeit der Komponenten nicht so verschieden ist, dass das Auftreten eines Dampfes von derselben Zusammensetzung wie diejenige der Verbindung dadurch unmöglich geworden ist. Der Punkt F', wo die Zusammensetzung des Dampfes und diejenige der Verbindung gleich sind, ist der Maximumsublimationspunkt, und der Punkt F, wo die Zusammensetzung der Flüssigkeit und diejenige der Verbindung gleich sind, ist der Minimum-

[1]) Diese Streifen nannte ich anfangs Dreiphasenstreifen, weil, obgleich nur zwei Phasen damit bezeichnet werden, eine dritte dazugehört. Es kommt mir aber besser vor, zu sprechen von mit festem Stoff koexistierende Zweiphasenstreifen, welche Benennung ich auch weiter gebrauchen werde.

schmelzpunkt oder der Schmelzpunkt unter dem Dreiphasendruck[1]). Was ich in meiner vorigen Abhandlung noch nicht zeigte, ist folgendes: dass von den Punkten F und F' zwei Linien ausgehen, welche in K kontinuierlich ineinander übergehen. Diese Linien bilden die kontinuierliche Grenzkurve der zweiblätterigen PTX-Fläche für die Zusammensetzung der Verbindung. Die kontinuierliche Grenzkurve berührt in K die Faltenpunktskurve, so dass K den kritischen Punkt der dissociierenden Verbindung angibt. Dass dieser Punkt K keinen besondern Punkt der kontinuierlichen Faltenpunktskurve bildet, findet seine Ursache darin, dass, wenn man voraussetzt, dass die Verbindung dissociiert, der kritische Punkt der flüssigen Verbindung nicht essentiell verschieden ist von demjenigen der Flüssigkeiten mit andern Zusammensetzungen.

Fig. 1a zeigt die Projektion der mit festem Stoff koexistierenden Zweiphasenstreifen nebst derjenigen der Faltenpunktskurve auf der px-Fläche; weiter sind dort die mit den Temperaturen der Punkte p und q übereinstimmenden Löslichkeitsisothermen angegeben worden, aus welchen die Erscheinung der retrograden Erstarrung deutlich hervorgeht.

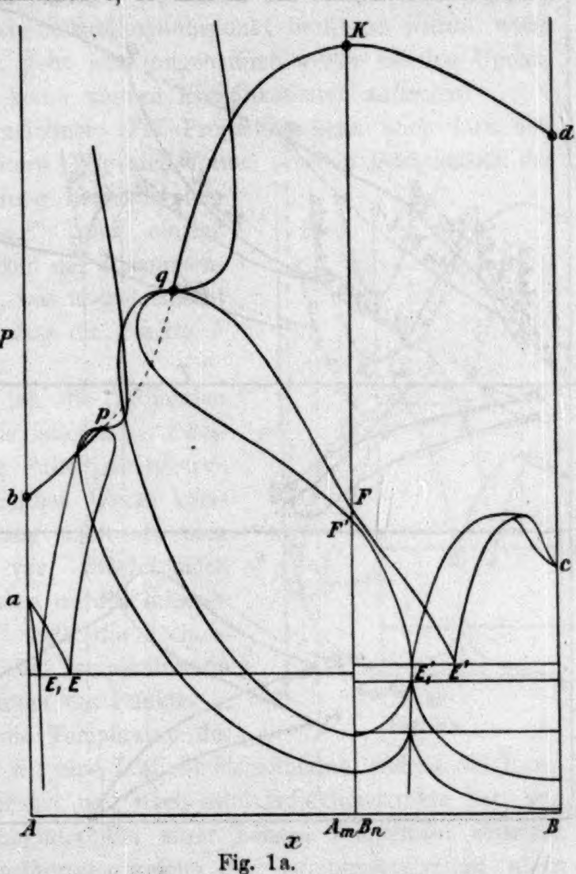


Fig. 1a.

3. Die Lage der Punkte p und q hängt in dem erwähnten Fall zusammen mit allerhand Eigenschaften der Verbindung und ihrer Komponenten. Davon wird es also in besondern Fällen abhängen, auf

[1]) Siehe vorige Abhandlung. Zeitschr. f. physik. Chemie 54, 513 (1906).

welchem Teil der Dreiphasenlinie der Verbindung der Punkt q liegt. Es wird unzweifelhaft viele Fälle geben, wo dieser Punkt unter den Schmelzpunkt fällt. Vermutlich wird dieser Fall desto eher eintreten, je nachdem die Flüchtigkeit der zwei Komponenten mehr verschieden ist. In dieser Abhandlung werde ich jedoch voraussetzen, dass ein Dampf von der Zusammensetzung der Verbindung existenzfähig ist.

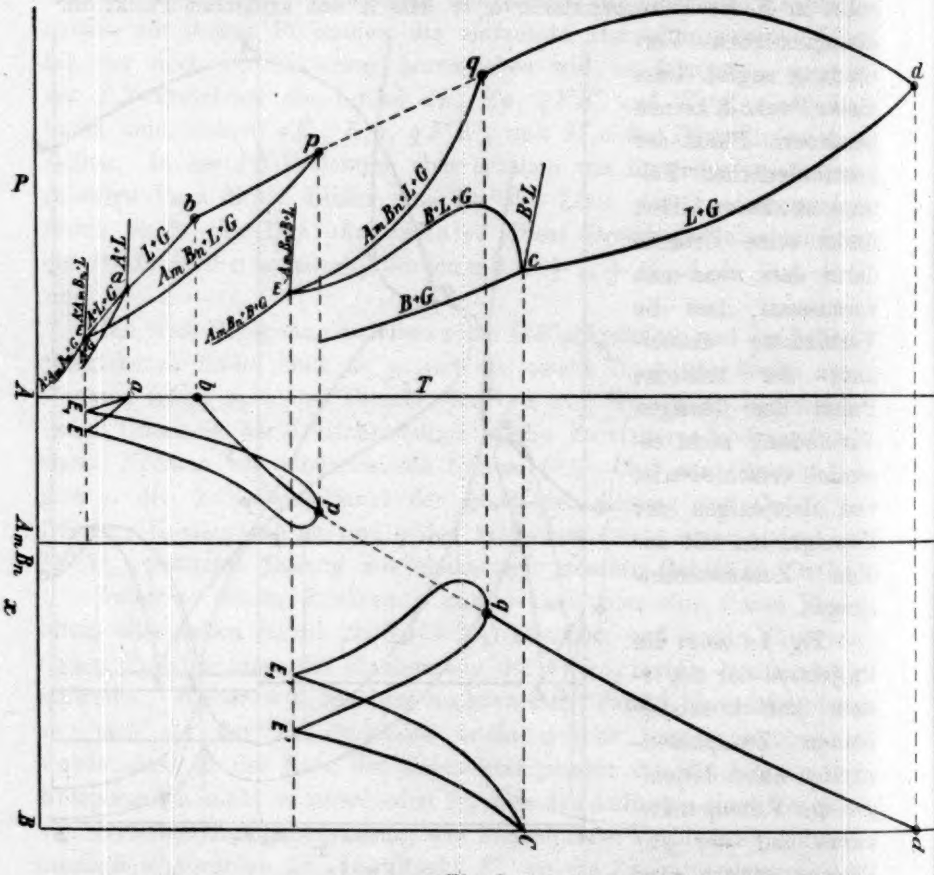


Fig. 2.

Es können nun hierbei noch verschiedene Fälle auftreten, welche jeder eine einzelne Besprechung notwendig machen. Es treten z. B. merkwürdige Erscheinungen auf, wenn die Faltenpunktskurve die Dreiphasenlinie der Verbindung zwischen dem Schmelzpunkt und dem Maximumsublimationspunkt schneidet. Diesen Fall und noch andere will ich hier aber nicht besprechen und mich jetzt nur beschäftigen mit

den Erscheinungen, welche auftreten, wenn der Schnittpunkt q, wie in Fig. 2 verzeichnet worden, nicht nur unter dem Schmelzpunkt der Verbindung, sondern auch unter dem Maximumsublimationspunkt liegt. Jetzt ist die Möglichkeit ausgeschlossen, dass die Verbindung schmilzt, und die einzige Weise, auf welche die feste Verbindung verschwinden kann, ist Verdampfung. —

Die Linie für festes $A_m B_n + G$, welche die Dreiphasenlinie $A_m B_n + L + G$ in dem Maximumsublimationspunkt berühren würde, wenn dieser Punkt existierte, geht jetzt ungehemmt weiter bis ins Unendliche, wenn wenigstens keine weitern Komplikationen auftreten.

Die in Fig. 2 verzeichnete TX-Projektion kann noch dazu beitragen, einiges zu erläutern. Wie sich daraus ersehen lässt, enthält der mit der festen Verbindung koexistierende Zweiphasenstreifen $E_1' q E'$ keine einzige Flüssigkeit und Dampf von der Zusammensetzung der Verbindung, was übereinstimmt mit der Voraussetzung, dass die Punkte F und F' fehlen.

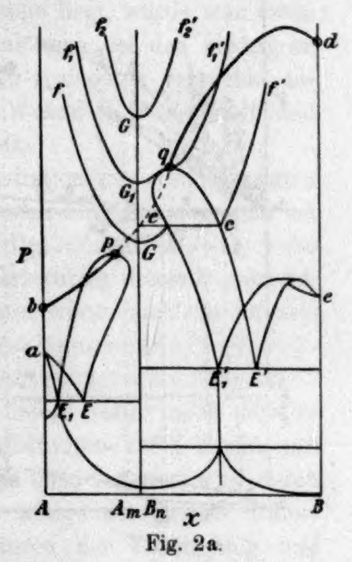


Fig. 2a.

In Fig. 2a habe ich die Projektion der mit festem Stoff koexistierenden Zweiphasenstreifen und der Faltenpunktskurve auf der px-Fläche gezeichnet. Weiter kommen in dieser Zeichnung noch ein paar Löslichkeitsisothermen vor, welche noch mit einigen Worten erklärt werden müssen

Die Kurve $fGecf'$ stellt die Löslichkeitsisotherme dar für eine Temperatur ein wenig unterhalb derjenigen des Punktes q. Betrachten wir jetzt die Temperatur des Punktes q, so erhalten wir eine Löslichkeitsisotherme, welche die Zweiphasenstreifen in q berührt und noch zwei Inflexionspunkte hat, wie die Kurve $f_1 G_1 q f_1'$ angibt. Bei einer höhern Temperatur erhalten wir eine Löslichkeitsisotherme, welche die Zweiphasenstreifen nicht mehr berührt, und aus welcher die zwei Inflexionspunkte verschwunden sein können.

4. Drittens will ich darauf hinweisen, dass, wie schon in einer vorigen Abhandlung [1]) von mir bewiesen wurde, wenn die Dampfspannung einer Verbindung bei ihrem Schmelzpunkt kleiner ist als diejenige der Komponenten, eine Dreiphasenlinie auftreten kann mit einem

[1]) Loc. cit.

sehr auffallenden Verlauf, nämlich mit einem Minimum und zwei Maxima.

Denken wir uns jetzt den Fall, dass der Schmelzpunkt dieser Verbindung oberhalb der kritischen Temperaturen der Komponenten gelegen ist, so kann die sehr merkwürdige Erscheinung auftreten, dass, was sich bei dem System Äther und Anthrachinon einmal zeigte, sich hier zweimal realisieren lässt, und dass die Löslichkeitslinie, die von dem einen eutektischen Punkt bis zu dem andern läuft, der Falten-

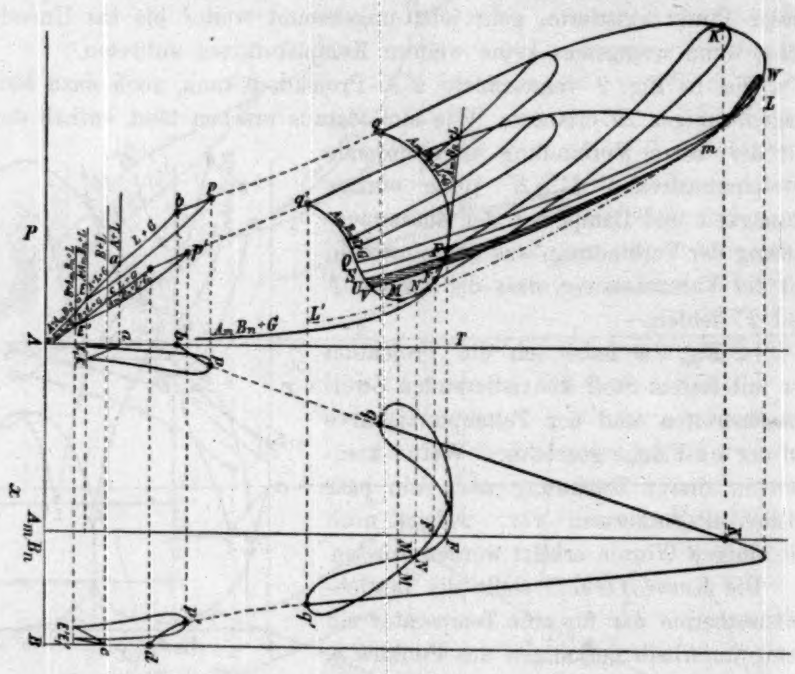


Fig. 3.

punktskurve viermal begegnet, was sich in der *PT*-Projektion, Fig. 3, zeigt als eine viermalige Schneidung der Dreiphasenlinie $A_m B_n + L + G$ von der kontinuierlichen Faltenpunktskurve $bkLd$ in den Punkten p, q, q' und p'.

Es lässt sich aus den *PT*- und *TX*-Projektionen ersehen, dass nun für eine Reihe von Zusammensetzungen ein Temperaturtrajekt aufzuweisen ist, innerhalb derselben die feste Verbindung nur mit einer fluiden Phase koexistieren kann. Wenn aber, was sich denken lässt, die aus der Dreiphasenlinie geschnittenen Stücke kein Temperaturtrajekt miteinander gemein haben, so liegen die Temperaturgebiete für fest und fluide je das eine oberhalb des andern, und wir haben also für keine

einzige Temperatur zu beiden Seiten der Linie für $A_m B_n$ in der *PT*-Projektion symmetrische Erscheinungen.

Die Systeme Wasserstoff—Wasser und Sauerstoff—Wasser gehören, wenn keine Zersetzung oder Entmischung auftritt, zu dem Typus Äther—Anthrachinon. Jedes dieser Systeme wird sodann einen Punkt p und einen Punkt q liefern. Setzen wir nun voraus, was aber höchst unwahrscheinlich ist, man könnte durch Hinzufügung eines Katalysators bewirken, dass bei jeder Temperatur Gleichgewicht herrsche zwischen Sauerstoff, Wasserstoff und Wasserdampf, so würden wir, wie in Fig. 3 verzeichnet worden ist, eine kontinuierliche Dreiphasenlinie für Eis $+ L + G$ erhalten und auch eine kontinuierliche Faltenpunktskurve. Da aber das Wassergleichgewicht bei niedrigern Temperaturen theoretisch fast ganz auf der Seite des Wassers liegt, würde man einen praktisch unmerkbaren Fehler machen, wenn man bei den niedrigern Temperaturen die hier gezeichnete Figur zu realisieren versuchte, indem man einerseits ausging von Eis, resp. Wasser + Wasserstoff und anderseits von Eis, resp. Wasser + Sauerstoff.

Dennoch ist dieses Beispiel zur Demonstration des vorausgesetzten Falles nicht geeignet, weil wir dazu eine Verbindung brauchen, die bei ihrem Schmelzpunkt merklich dissociiert. Das System $H_2—O_2$ habe ich auch nur erwähnt, um zu zeigen, wie merkwürdig dieses System ist.

Dass sich Systeme werden finden lassen, woran sich der vorausgesetzte Fall ohne zu grosse experimentelle Beschwerden wird realisieren lassen, ist sehr wahrscheinlich. Vielleicht gelingt es bei $NH_3—HCl$. Ein System, für welches Fig. 3 gültig ist, liefert weiter noch die Besonderheit, dass wir hier mit einer zweiblättrigen *PTX*-Fläche mit einer Minimumkurve zu tun haben, welche oben begrenzt wird durch eine kontinuierliche Faltenpunktskurve, die infolge des grossen Unterschiedes zwischen den kritischen Temperaturen der Verbindung und der Komponenten die hier angegebene Form haben könnte.

Die Minimumkurve, d. h. die geometrische Stelle aller Punkte, wo die Zusammensetzung von Flüssigkeit und Dampf dieselbe ist, bildet hier die untere Begrenzung von der Projektion der zweiblätterigen *PTX*-Fläche auf der *PT*-Fläche. Diese Kurve ist in Fig. 3 angegeben mit der punktierten Linie L, L', welche bei L die Faltenpunktskurve und bei N die kontinuierliche Dreiphasenlinie berührt. Dieser Punkt N, der, wie ich früher zeigte, zwischen dem Minimum M der Dreiphasenlinie und dem Maximumsublimationspunkt F' liegt, ist ein Punkt, wo die Zusammensetzung des Dampfes und diejenige der Flüssigkeit gleich sind, und ist also auch ein Punkt der Minimumkurve.

die zur linken Seite von N metastabil wird. Das Eigentümliche in der hier gezeichneten zweiblätterigen PTX-Fläche kommt jetzt an den Tag, wenn man für verschiedene Konzentrationen die Grenzkurven zeichnet.

Es ergibt sich dann, dass, von der Seite von B kommend, die Konzentration des Punktes L die erste ist, wo die Grenzkurven etwas Besonderes zeigen. Bei dieser Konzentration nämlich erhält man zwei Grenzkurven, welche, ausgehend von Q und S, bei L in einem sogenannten Schnabelpunkt enden, wie hier in Fig. 4a noch einmal in einer einzelnen Figur gezeichnet worden ist.

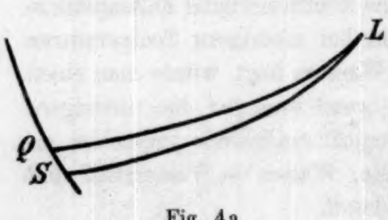


Fig. 4a.

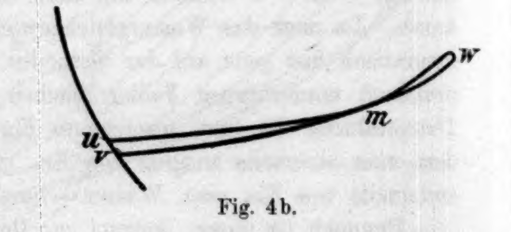


Fig. 4b.

Bei einer Zusammensetzung ein wenig reicher an A erhalten wir jetzt zwei Äste einer Grenzkurve, welche kontinuierlich ineinander übergehen. Der kontinuierliche Übergang findet statt, wo die Grenzkurve die Faltenpunktskurve berührt. Weiter hat diese kontinuierliche Grenzkurve noch etwas Besonderes, nämlich dass auch die zwei Zweige einander in der Nähe des kritischen Punktes berühren und auf diese Weise eine Schleife bilden, wie oben auch in der Figur 4b gezeichnet worden ist; der Berührungspunkt m liegt auf der Minimumkurve.

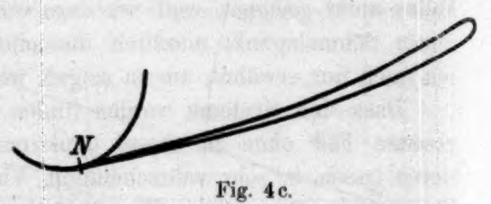


Fig. 4c.

Bei Zusammensetzungen noch reicher an A bleibt die Art der Grenzkurven dieselbe; nur der Punkt m wird längs der Minimumkurve nach N verschoben, so dass, wenn wir die mit dem Punkte N übereinstimmende Konzentration wählen, die Grenzkurve der Gestalt Fig. 4c erhält, wo der Dampfzweig, ebenso wie der Flüssigkeitszweig, die Dreiphasenlinie bei N berührt.

Gehen wir jetzt nach einer noch grössern Konzentration A, so erhalten wir wieder Grenzkurven von der gewöhnlichen Gestalt, denn der Berührungspunkt m liegt jetzt in dem metastabilen Gebiet. Fällt der kritische Punkt der Grenzkurve mit der Maximumtemperatur der Falten-

punktskurve zusammen, so lässt die Theorie von van der Waals ersehen, dass der Punkt m bei dem absoluten Nullpunkt liegt. Weitere Besonderheiten übergehend, will ich nur noch darauf hinweisen, dass die Minimumkurve an dem Punkt N vorbei, nach niedrigern Temperaturen gehend, unter der korrespondierenden Dreiphasenlinie liegen muss, weil die übersättigte Lösung eine kleinere Dampfspannung hat als eine gesättigte, und der metastabile Zweig der Minimumkurve voraussetzt, dass der feste Stoff ausbleibt.

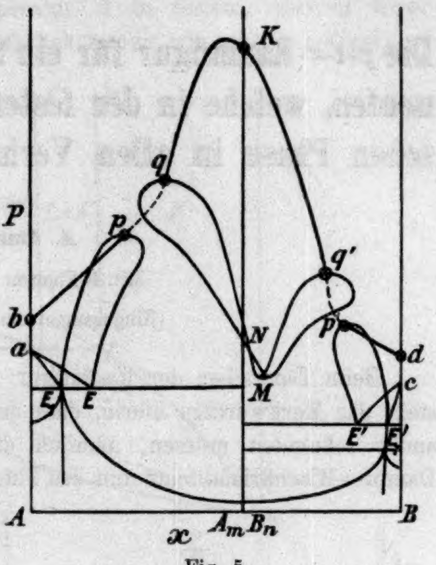


Fig. 5.

Was nun die TX-Projektion in Fig. 3 anbelangt, so sei noch erwähnt, dass in Übereinstimmung mit der eben gemachten Bemerkung die Flüssigkeitslinie $qFNq'$ die Dampflinie $qF'Nq'$ in N schneidet bei einer Temperatur und einem Druck ein wenig unterhalb derjenigen des Maximumsublimationspunktes F', aber ein wenig oberhalb derjenigen des Minimumpunktes M der Dreiphasenlinie gelegen. In N sind also Dampf und Flüssigkeit von gleicher Zusammensetzung, aber bei dem Minimum M ist das nicht der Fall.

In Fig. 5 ist die Projektion des mit festem Stoff koexistierenden Zweiphasenstreifens auf der px-Fläche angegeben, welche Zeichnung keiner weitern Erklärung bedarf.

Amsterdam, Anorg.-Chem. Laboratorium der Universität.

Die p-t-x-Raumfigur für ein System von zwei Komponenten, welche in der festen oder flüssig-kristallinischen Phase in allen Verhältnissen mischbar sind.

Von

A. Smits.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 4. 09.)

Beim Darstellen der Raumfigur im Titel hier oben erwähnt, besteht das Merkwürdige hierin, dass drei zweiblätterige Oberflächen einander schneiden müssen, nämlich das Dampf—Flüssigkeitsblatt, das Dampf—Mischkristallblatt und das Flüssigkeit—Mischkristallblatt, wovon wir wissen, dass sie für den einfachsten Fall, d. h. für den Fall, dass diese Blätter kein Maximum oder Minimum haben, grosse Übereinstimmung in Form miteinander zeigen.

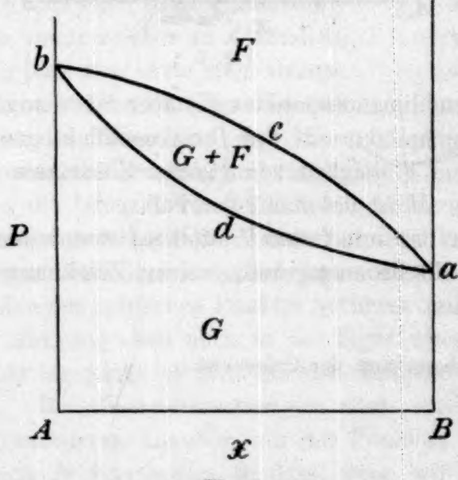


Fig. 1.

Um jetzt zu sehen, wie diese Schneidung stattfindet, betrachten wir erstens eine p-x-Figur für eine Temperatur unterhalb der Tripelpunktstemperatur von beiden Komponenten.

Setzen wir voraus, dass, wie gebräuchlich ist, A die Komponente mit der höchsten Dampfspannung (und der niedrigsten Tripelpunktstemperatur) angibt, so hat das p-x-Diagramm eine Form, wie in Fig. 1 angegeben ist.

Auf der Linie acb befinden sich die Mischkristallphasen, welche mit den Dampfphasen koexistieren, die sich auf der Linie adb befinden.

Zwischen diesen zwei Kurven liegt das Gebiet für Dampf + Mischkristall, $G + F$, während oberhalb der Linie acb das Gebiet für die

Mischkristalle F und unterhalb adb das Gebiet des Dampfes G sich befindet. Wählen wir jetzt eine Temperatur oberhalb der Tripelpunktstemperatur von A, aber unterhalb derer von B, und nehmen wir an, dass bei der betrachteten Temperatur A in festem, also in überfrorenem Zustande vorkommt, so bekommen wir eine p-x-Figur, wie

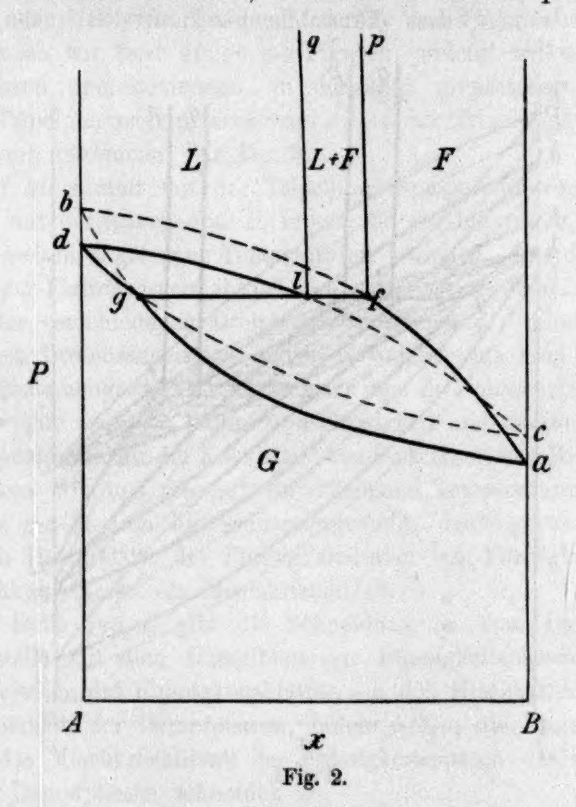


Fig. 2.

angegeben wird von $afbga$ in Fig. 2, welche derjenigen in Fig. 1 ganz analog ist.

Weil festes A bei dieser Temperatur jedoch metastabil ist, so wird ein Teil dieser p-x-Figur an der A-Seite metastabil sein, und jetzt gilt die Frage, welche stabilen Gleichgewichte an die Stelle von diesen metastabilen Gleichgewichten treten.

Das sehen wir augenblicklich ein, wenn wir uns jetzt den Fall denken, dass beide Komponenten bei der betrachteten Temperatur flüssig sind, und B also in überschmolzenem Zustande vorkommt.

In diesem Fall wurde eine p-x-Figur gefunden, wie von $cldgc$ angegeben wird, wobei zu erwähnen ist, dass d unterhalb b und c ober-

halb a liegt, weil b und c die Dampfspannung zeigen von metastabilen Zuständen von A und B.

Die Linie cld zeigt hier die Flüssigkeitsphase, welche mit Dampfphasen auf cgd koexistieren. Weil jetzt die p-x-Figur $afbga$ an der Seite von A und $cldgc$ an der Seite von B metastabil ist, so ist es jetzt schon deutlich, dass die stabile p-x-Figur den linken Teil der

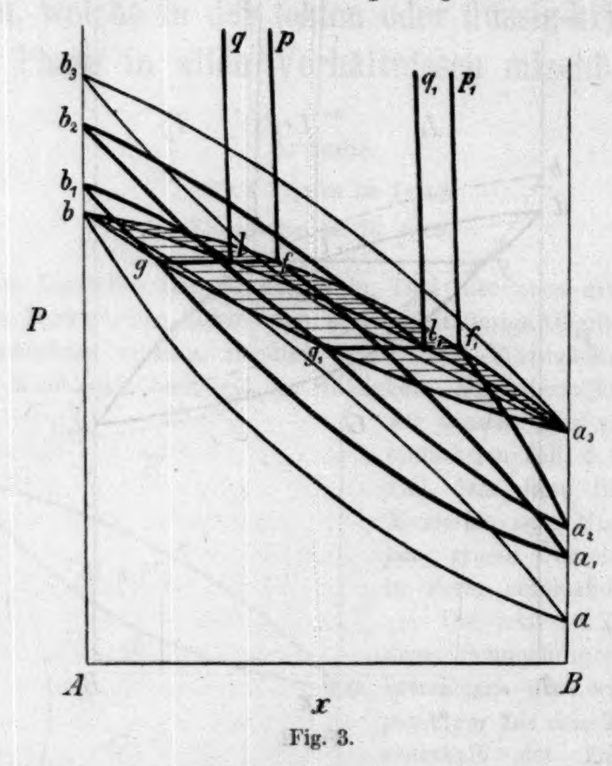


Fig. 3.

ersten und den rechten Teil der letzten p-x-Figur enthalten wird, welche Teile aneinander schliessen werden dort, wo eine Dampfphase gleichzeitig mit einer Flüssigkeitsphase und mit einer Mischkristallphase koexistiert.

Wie man aus der Zeichnung sieht, schneiden die Dampfzweige von beiden p-x-Figuren einander in g, so dass g ein Dampf ist, welcher nicht nur koexistiert mit der Flüssigkeit l, sondern auch mit der Mischkristallphase f.

Das bei konstanter Temperatur nonvariante Dreiphasengleichgewicht $G + L + F$ bildet also den Übergang zwischen der Reihe von Mischkristallphasen af und der Reihe Flüssigkeitsphasen ld, welche bei einer

Reihe von Drucken mit Dampfphasen von verschiedener Zusammensetzung koexistieren können.

Oberhalb der Linie dl befindet sich das Flüssigkeitsgebiet und oberhalb der Linie df das Gebiet der Mischkristalle F. Beide Gebiete sind voneinander getrennt durch ein Gebiet von Flüssigkeit + Mischkristallen, das sich zwischen den Linien lg und fp befindet.

Zeichnen wir jetzt einige p-x-Figuren, welche mit verschiedenen Temperaturen übereinstimmen, in derselben graphischen Darstellung von der Tripelpunktstemperatur von A bis zur Tripelpunktstemperatur von B, dann bekommen wir Fig. 3.

Figur ab stimmt mit der Tripelpunktstemperatur von A überein und a_3b_3 mit derjenigen von B, indem die p-x-Figuren a_1b_1 und a_2b_2 sich auf zwischen gelegene Temperaturen beziehen. Aus dieser Sammlung von p-x-Figuren ist ersichtlich, dass, wenn wir die übereinstimmenden Punkte der verschiedenen Dreiphasendrucklinien glf miteinander vereinigen, ein Dreiphasenstreifen entsteht, welcher aus zwei Zweiphasenstreifen zusammengestellt ist; erstens aus dem Zweiphasenstreifen für die Gleichgewichte zwischen Dampf und Flüssigkeit und zweitens aus einem Zweiphasenstreifen für die Koexistenz von Flüssigkeit und Mischkristallen.

Denken wir uns die mit verschiedenen Temperaturen korrespondierenden p-x-Figuren hintereinandergestellt, dann geben die Dampflinien ein Dampfblatt, die Flüssigkeitslinien ein Flüssigkeitsblatt und die Mischkristallinien ein Mischkristallblatt.

Die Linie bgg_1a_3 gibt die Schneidung an vom Dampfblatt der Mischkristalle mit dem Dampfblatt der Flüssigkeitsphasen, die Linie bll_1a_3 diejenige des Flüssigkeitsblattes von den Mischkristallen mit dem Flüssigkeitsblatt der Dampfphasen, indem bff_1a_3 die Linie zeigt, nach welcher das Mischkristallblatt der Flüssigkeitsphasen das Mischkristallblatt der Dampfphasen schneidet.

Dies alles leuchtet ein, wenn wir die Raumdarstellung der Fig. 4 betrachten und wohl rechts von der Fläche $v_1v_2v_3v_4$.

S_A ist der Tripelpunkt der Komponente A,

S_B „ „ „ „ „ B.

cS_A ist die Dampfspannungslinie von festem A,

S_AK_A „ „ „ „ flüssigem A, endend in dem kritischen Punkte K_A.

aS_B ist die Dampfspannungslinie von festem B und

S_BK_B „ „ „ „ flüssigem B, endend im kritischen Punkte K_B.

S_AS_A' ist die Schmelzlinie von A und S_BS_B' ist die Schmelzlinie von B.

$S_A g S_B f S_A$ ist der schon erwähnte Dreiphasenstreifen, und der zwischen den Tripelpunkten S_A und S_B gezeichnete p-x-Durchschnitt zeigt uns, dass $S_A g S_B$ die Dampflinie, $S_A l S_B$ die Flüssigkeitslinie, und $S_A f S_B$ die Mischkristallinie ist.

Auf dem Zweiphasenstreifen $S_A g S_B l S_A$ liegen die Dampf- und Flüssigkeitsphasen, welche mit Mischkristallen im Gleichgewicht sind,

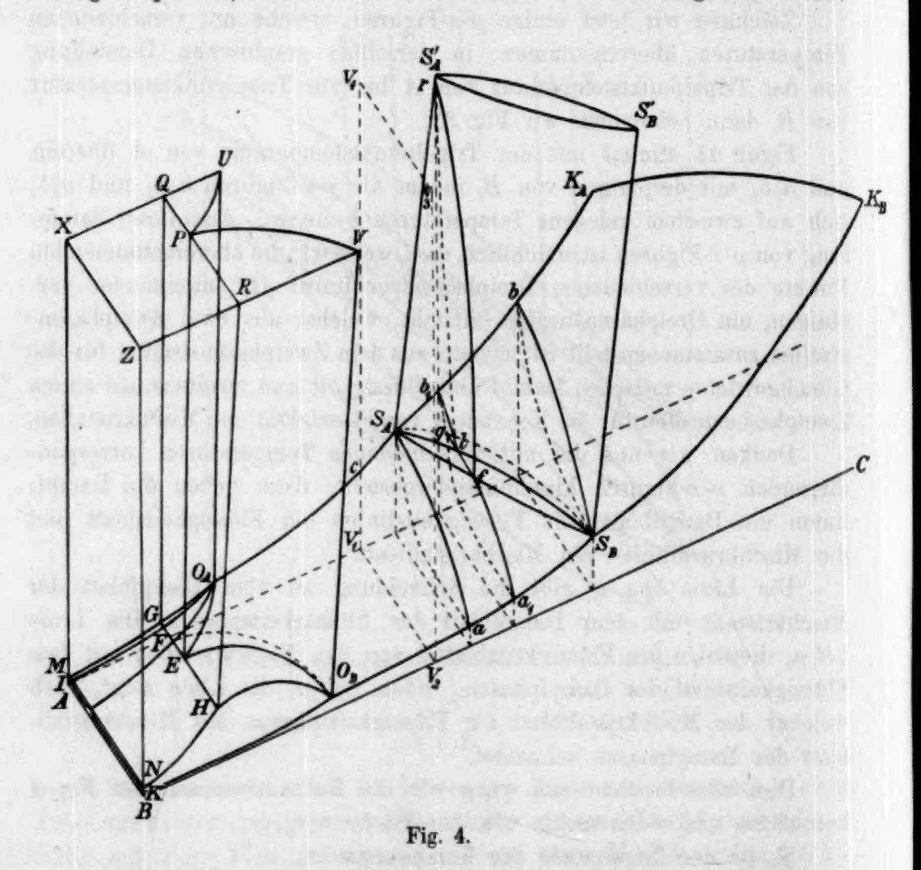


Fig. 4.

und auf dem Zweiphasenstreifen $S_A l S_B f S_A$ befinden sich die Flüssigkeits- und Mischkristallphasen, welche mit Dampf koexistieren können.

Auf diesem letzten Zweiphasenstreifen befindet sich die zweiblätterige Oberfläche für Mischkristalle und Flüssigkeit, welche Oberfläche im allgemeinen sehr steil laufen wird. In der Raumfigur ist angenommen, dass, wie in der Regel der Fall ist, $\frac{dp}{dt}$ von den Schmelzlinien der Komponenten anfänglich positiv ist, wodurch genannte zweiblätterige

Oberfläche im Anfang bei höhern Drucken nach höhern Temperaturen läuft, was hier auf übertriebene Weise angegeben ist.

Eine Folge dieser Lage ist diese, dass, wie in dem Durchschnitt bei einer Temperatur, welche sich zwischen den Tripelpunktstemperaturen von A und B befindet, angegeben ist, das Gebiet für Flüssigkeit und Mischkristall oberhalb eines gewissen Druckes r zu bestehen aufhält, so dass die drei Gebiete von Zweiphasengleichgewichten Mischkristall—Dampf, Flüssigkeit—Dampf und Mischkristall—Flüssigkeit ganz und gar begrenzt sind.

Es leuchtet ein, dass, wenn für beide Schmelzlinien $\frac{dp}{dt}$ negativ ist, der Punkt r sich nicht auf der Schmelzlinie des Komponente A befinden wird, sondern auf derjenigen von B.

Zeigt sich der Fall, dass die beiden Komponenten, bevor sie schmelzen, in den flüssig—kristallinischen Zustand übergehen, so wird die Raumfigur solch eines Systems für den einfachsten Fall von der ganzen Fig. 4 angegeben.

Der linke Teil stimmt also völlig mit der Raumfigur von Bakhuis Roozeboom überein, wobei also O_A und O_B nicht die Schmelzpunkte unter Dampfdruck, sondern die Übergangspunkte der beiden Komponenten unter Dampfdruck darstellen; das heisst die Punkte, wo der gewöhnliche kristallinische Zustand unter dem Drucke seines Dampfes in den flüssig—kristallinischen Zustand übergeht. Schneidet man diese Raumfigur durch eine Fläche von konstantem Drucke, dann bekommt man, wenn dieser Druck wenigstens hoch genug gewählt wird, die einfachst denkbare t-x-Figur eines Systems von zwei Komponenten, wovon jede ihre stabile flüssig—kristallinische Modifikation besitzt.

Die andern möglichen Fälle lassen sich leicht aus dieser Raumfigur ableiten.

Amsterdam, Anorg. chem. Laboratorium der Universität.

Über die Kristallisation aus wässerigen Lösungen.

Zweite Mitteilung[1]).

Von

Robert Marc.

(Aus dem Mineralogischen Institut der Universität Jena.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 5. 09.)

In der vor etwa anderthalb Jahren erschienenen ersten Mitteilung über diesen Gegenstand hatte ich gezeigt, dass die Kristallisation des Kaliumsulfates nach einer Reaktion zweiter Ordnung verläuft, wenn man ein nicht zu feines Pulver gut und gleichmässig ausgebildeter Kristalle in eine stark gerührte, übersättigte Lösung giesst, und dass oberhalb einer gewissen Rührgeschwindigkeit die Kristallisationsgeschwindigkeit unabhängig von der Tourenzahl wird. Ich habe damals weitere Untersuchungen über dieses Thema in Aussicht gestellt.

I. Die Fragestellung.

Es sollte sich zunächst darum handeln, zu entscheiden, ob die in der ersten Abhandlung angeführten Tatsachen, zumal die Unabhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit von der Rührung, als genügender Beweis dafür zu betrachten seien, dass hier das Noyes-Nernstsche Gesetz nicht erfüllt sei.

Tatsächlich scheint mir bewiesen, dass um den Kristall sich bei den von mir angewandten Rührgeschwindigkeiten keine, in ihrer Dicke von der Intensität der Rührung abhängige, sogenannte „ungerührte Schicht" mehr befindet. Wohl aber ist es durchaus möglich, dass der Kristall mit einer Flüssigkeitsschicht unveränderlicher Dicke fest verbunden gedacht werden kann, und dass in dieser Schicht die Konzentration der Sättigung herrscht. Die Geschwindigkeit des Vorganges konnte unter diesen Umständen zweifellos bedingt sein durch die Diffusionsgeschwindigkeit durch die Haut hindurch. Wir hätten dann eine Anschauung, die im Prinzip von der Nernst-Noyesschen nicht

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **61,** 385 (1908).

abweicht und nur an Stelle der veränderlichen eine unveränderliche Schicht setzte.

Gegen diese Annahme sprechen zunächst zwei Umstände:

Erstens könnte eine Schicht dieser Art nur äusserst dünn, ja beinahe nur von molekularer Dimension sein. Der Diffusionsweg würde also sehr kurz anzunehmen sein, und es müsste sich daher bei den grossen, von mir angewandten Oberflächen der Vorgang praktisch momentan vollziehen. Über die Geschwindigkeit, mit der sich Konzentrationsdifferenzen in der Lösung selbst ausgleichen, habe ich einige Versuche angestellt und gefunden, dass sie weniger als 1—2 Sekunden hierzu bedürfen.

Zweitens aber wäre ein Verlauf zweiter Ordnung mit dieser Annahme ziemlich schwer vereinbar.

Immerhin wäre es möglich, dass die zweite Ordnung durch irgend eine Superposition mehrerer versteckter Vorgänge sich erklären liessen.

Anderseits erschien es durchaus plausibel, dass bei genügender Dünne der am Kristall befindlichen Haut nicht mehr der Diffusionsvorgang, sondern der chemische Kristallisationsvorgang der langsamere und daher für den Verlauf entscheidende sei.

Die zweite Ordnung liesse sich dann vielleicht folgendermassen erklären:

Die Moleküle des Kristalles können zweifellos als zu höhern Komplexen associiert gedacht werden; das geht schon aus den Untersuchungen von Ramsay und Shields[1]) für Flüssigkeiten und namentlich von Walden[2]) für Flüssigkeiten bei ihrem Schmelzpunkt hervor; die meisten anorganischen Salze sind bei ihrem Schmelzpunkte nach den Befunden Waldens bi- oder höhermolekular, und es ist wohl wahrscheinlich, dass sie dies auch im Kristall sein werden. Nehmen wir an, dass der Kristall bimolekular sei, so ist es möglich, dass nur Doppelmoleküle angelagert werden. In der Lösung ist dann folglich eine wenn auch sehr geringe Konzentration von Doppelmolekülen anzunehmen, die derselben durch die Kristallisation entzogen und durch Zusammentritt von Einzelmolekülen wieder ersetzt werden. In diesem Fall gelangen wir unter jeder Bedingung zu einer Gleichung zweiter Ordnung, gleichgültig, ob der homogene Vorgang des Zusammentrittes oder der heterogene der Anlagerung der langsamere ist, denn im erstern Fall haben wir einen bimolekularen Vorgang, im letztern ist die Geschwin-

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 432 (1893).
[2]) Z. f. Elektroch. **14**, 713 (1908).

digkeit der Konzentration der Doppelmoleküle proportional, die ihrerseits dem Quadrat der Konzentration proportional ist.

Um diesen Fragen experimentell näher zu treten, erschienen mir folgende Wege nützlich:

1. Entscheidung, ob die zweite Ordnung bei der Kristallisation eine allgemeine Erscheinung ist, oder ob es noch Stoffe gibt, die nach einer niedern, bzw. höhern Ordnung kristallisieren.

2. Ist der Temperaturkoeffizient von der Grösse wie bei andern chemischen Reaktionen oder nicht?

3. Ist der absolute Wert der Geschwindigkeit lediglich von der Oberfläche der Kristalle, ihrer Beschaffenheit und Grösse, sowie von dem physikalischen Zustand der Lösung und natürlich dem Grade der Übersättigung abhängig, unabhängig dagegen von der chemischen Beschaffenheit derselben?

4. Ist die Geschwindigkeit von Auflösung und Abscheidung ihrem absoluten Werte nach gleich, wenn wir gleiche Oberflächen und gleichen Abstand vom Gleichgewicht wählen? eine, meines Erachtens notwendige Folgerung der Diffusionstheorie.

Auf alle hier gestellten Fragen liessen sich mehr oder weniger exakte Antworten finden, überdies aber hat die Untersuchung noch eine Erscheinung kennen gelehrt, die mir von grösster Wichtigkeit zu sein dünkt, und die meines Erachtens den Schlüssel für die Erkenntnis der Kristallisationsvorgänge bildet; ich werde daher hier auf diese Erscheinung näher eingehen, obgleich es bisher nur möglich war, sie mehr qualitativ zu studieren.

II. Die Methode.

Bei meinen Bemühungen, andere Stoffe als das Kaliumsulfat auf ihre Kristallisationsgeschwindigkeit zu untersuchen, stellte es sich alsbald heraus, dass die Wahl ziemlich schwer war. Viele Stoffe liessen sich nur schwer in genügender Weise unterkühlen, die meisten waren zu stark löslich, so dass die Änderung der Übersättigung nur einen geringen Prozentsatz der Gesamtkonzentration ausmacht, und daher die Analysenfehler die zulässige Grenze weit übersteigen. Für manche Stoffe, die sonst geeignet gewesen waren, fehlte es an genügend raschen und genauen analytischen Methoden. Als solche kam eigentlich nur die Rückstandsanalyse in Frage, die aber schon bei allen kristallwasserhaltigen Stoffen ausscheidet. Zuletzt blieb neben der Rückstandsmethode nur noch die Messung der Leitfähigkeit übrig.

Diese wurde zunächst so gehandhabt, dass aus der kristallisieren-

den Lösung von Zeit zu Zeit Proben von ca. 5 ccm abpipettiert wurden in die gewogenen Stöpselgläschen[1]) gegeben, gewogen, in einen Messkolben gespült, auf 60 ccm aufgefüllt und sodann in das Leitfähigkeitsgefäss gegeben wurden. Die Leitfähigkeit wurde, um stets genau reproduzierbare Temperatur zu haben, bei 0° gemessen.

Die Konzentration konnte dann einer empirisch geeichten Kurve entnommen werden. Die so erhaltenen Resultate stimmten wesentlich besser als diejenigen irgend einer andern analytischen Methode, mit Ausnahme der Rückstandsmessung, die stets weitaus die sichersten Werte angibt.

Immerhin ist diese Arbeitsweise noch etwas umständlich, ein Versuch erforderte etwa zwei Tage, und ferner verläuft der Vorgang bei manchen Stoffen, selbst unter den günstigsten Bedingungen so schnell, dass durch Abpipettieren nur ganz wenige Punkte erhalten werden können. Diese Missstände legten den Gedanken nahe, den Vorgang der Kristallisation durch die Abnahme der Leitfähigkeit direkt zu verfolgen.

Um aber in einer mit ca. 1000 Touren gerührten konzentrierten Lösung, in der noch dazu zahlreiche Kristalle umherwirbeln, genaue Leitfähigkeitsmessungen anzustellen, war die Konstruktion eines Leitfähigkeitsgefässes von besonderer Form durchaus erforderlich. Alle mir bekannten Elektroden zeigen auch bei relativ geringer Rührgeschwindigkeit ein deutliches Vibrieren, wodurch das Minimum im Telephon verschwimmt.

Mein Apparat war wie folgt konstruiert: (Fig. 1.)

Ein Becherglas von 5 cm Durchmesser und 13 cm Höhe mit zwei 2 cm über dem Boden angebrachten, seitlichen Ansätzen von 2·3 cm Durchmesser ist durch den Deckel aus Hartgummi *A* verschlossen, der in der Mitte eine Bohrung für den Rührer *B* und seitlich eine zweite Bohrung *C* trägt, die zur Aufnahme eines Thermometers und zum Einführen der Impfkeime dienen kann, sonst durch einen Kork verschlossen gehalten wird. Der Deckel besteht aus zwei Hälften, die durch Haken und Ösen zusammengehalten werden, was ein bequemeres Montieren ermöglicht. Das Becherglas ruht auf drei Korkschneiden.

Die Konstruktion der Elektroden war folgende: Die eigentliche Platinelektrode bestand aus einem kreisrunden Platinblech von ca. 1 cm Durchmesser, auf welches in senkrechter Stellung ein Platindraht aufgelötet war. Nun macht man in einen Kork, der gut in den seitlichen Ansatz des Becherglases passt, ein Loch mit einem Draht, steckt den Draht der Elektrode hindurch und bringt sodann etwas Siegellack auf

[1]) Siehe Mitteilung I, S. 389.

die Vorderseite des Korkes. Jetzt macht man die Elektrode in der Flamme warm und zieht sie vorsichtig in den Siegellack hinein, so dass sie fest in denselben gebettet und rings von einer Wulst Siegellack *S* umgeben ist. Von hinten wird der Draht in der aus der Fig. 1 ersichtlichen Weise durch ein Glasrohr *E* gesteckt, dieses im Kork mit

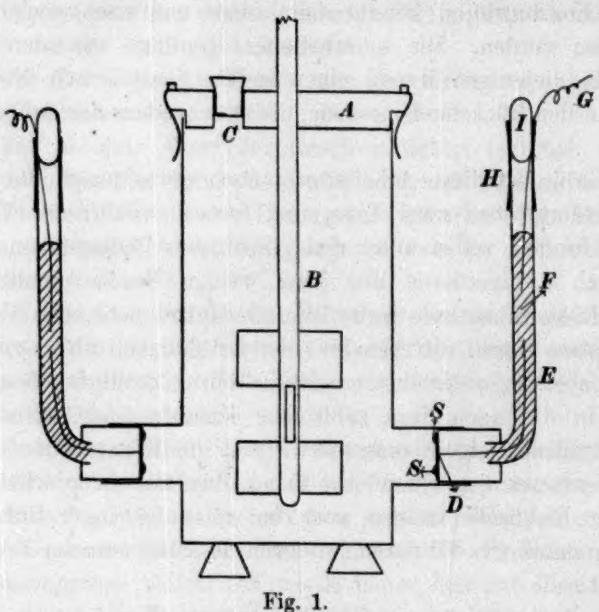


Fig. 1.

Siegellack befestigt und nun die ganze Elektrode in den seitlichen Ansatz gesteckt und zur Vorsicht mit Siegellack verkittet. Alles übrige ist aus der Figur ersichtlich. *F* ist Quecksilber, *G* der Zuleitungsdraht, *H* ein Gummischlauch und *I* ein Glasstöpsel.

Der Apparat ist in wenigen Stunden leicht zusammenzustellen, mit Ausnahme vielleicht des Deckels, der aber durch einen passend zurechtgeschnittenen Kork ersetzbar ist. Er hat sich bei allen mehr als 50 Messungen vorzüglich bewährt und keinerlei Änderung erfahren. Das Minimum ist bei passender Konzentration vollständig scharf selbst bei intensivster Rührung, wenn darauf geachtet wird, dass so viel Flüssigkeit vorhanden ist, dass der Rührkegel und die von demselben abreissenden Luftblasen nicht bis zwischen die Elektroden gelangen. Zwei Nachteile liessen sich nicht vermeiden. Erstens konnte der Apparat nur innerhalb sehr enger Konzentrationsgrenzen gute Resultate ergeben; 100—200 Ohm ergaben die besten Minima, und zweitens wurde die notwendige Platinierung durch die wirbelnden Kristalle stark abgenutzt,

obgleich die Elektroden weit zurück lagen. Es war daher notwendig, nach jedem dritten oder vierten Versuch frisch zu platinieren.

In den günstigsten Fällen konnte bei konstanter Konzentration noch 0·1—0·3 mm der 1 m langen Brücke genau eingestellt werden. Das Geräusch des Motors und des Rührers wirkten trotz Antiphons störend, doch ist dagegen sehr wirksam, sich einen dicken Wintermantel während der Messung über den Kopf zu hängen.

Von grosser Wichtigkeit war es auch, die Zeit kennen zu lernen, die zu einer genauen Einstellung notwendig war. Hier macht die Übung naturgemäss viel aus. Im allgemeinen genügten bei unbekannter Lage des Minimums 5 Sekunden, doch begnügte ich mich meist mit 10 Sekunden.

Die Messungen gestalteten sich nun folgendermassen: Zunächst wurde für jeden Stoff bei der betreffenden Temperatur eine Eichkurve aufgenommen. Die Eichung geschah empirisch in der Weise, dass 200 ccm einer übersättigten Lösung, nachdem sie auf die Temperatur des Thermostaten gebracht waren, in das Gefäss gegossen wurden. Nun wurde die Leitfähigkeit unter Rührung gemessen und die Messung von etwa 5 zu 5 Minuten wiederholt, bis eine Änderung derselben nicht mehr stattfand, dies war meist bereits nach den ersten 5 Minuten der Fall. Dann wurden 10 ccm der Lösung abpipettiert und durch 10 ccm Wasser ersetzt, und die Messung wiederholt. So gelangt man zu einer Eichkurve, aus der direkt die Konzentrationen abgelesen werden können.

Zur Messung wurde gleichfalls die in einer Kältemischung möglichst genau auf die Temperatur des Thermostaten vorgekühlte Lösung in das bereits fertig aufgebaute Gefäss gegeben und die Rührung angestellt. Nun wurde gewartet, bis die Leitfähigkeit sich im Verlauf von 5 Minuten nicht mehr änderte, also Temperaturgleichgewicht eingetreten war. Jetzt wurde eine grössere Anzahl von Messungen gemacht, um den Anfangspunkt möglichst genau zu fixieren, und nun in einem gegebenen Augenblick die Kristalle zugesetzt. Die erste Messung wird nach einer halben Minute gemacht und in passenden Zeitintervallen die übrigen. Zuerst, solange die Änderungen gross, die Zeitintervalle klein sind, ca. $^1/_2$—1 Minute, muss man sich mit einer Messung für jeden Punkt begnügen, später macht man zwei bis drei Messungen zu jedem Punkt und gegen Ende, wo die Änderungen nur noch sehr gering sind, noch mehr. Die Temperatur der Reaktionsflüssigkeit wird von Zeit zu Zeit mit einem $^1/_{100}{}^0$ anzeigenden Thermometer gemessen. Im allgemeinen zeigte sich von der 4. oder 5. Minute

ab bis zum Schluss des Versuchs ein geringer Gang der Temperatur eine Abnahme von ca. 0·01 bis höchstens 0·05° je nach Menge der Keime, Übersättigung und Stoff. Ich lasse einige Beispiele folgen.

Kaliumbichromat Versuch 39	Minuten:	8	31	96
	Temp.:	0·20°	0·16°	0·15°
Kaliumbichromat Nr. 37	Minuten:	7	40	120
	Temp.:	0·20°	0·15°	0·17°
Ammoniakalaun Nr. 41	Minuten:	4	30	100
	Temp.:	0·17°	0·18°	0·17°

Bei den Versuchen bei höherer Temperatur dagegen stieg die Temperatur infolge der Trägheit der Thermostaten um etwa ebensoviel an:

Kaliumsulfat Nr. 32	Minuten:	$4^1/_2$	$6^1/_2$	12	60	85
	Temp.:	9·15°	9·15°	9·16°	9·18°	9·19°
Kaliumsulfat Nr. 31	Minuten:	16	35	78		
	Temp.:	9·24°	9·26°	9·27°		
Ammoniakalaun Nr. 28	Minuten:	7	15	47		
	Temp.:	8·48°	8·47°	8·50°		

Diese Temperaturänderung, so unbedeutend sie ist, ist nicht ganz belanglos, denn gleichzeitig wird ja der Grad der Übersättigung geändert. Jeder einzelne Versuch wird bis zur Erreichung des Gleichgewichtes fortgesetzt, daher werden die höhern Werte auf eine etwas zu tiefe Gleichgewichtskonzentration bezogen, die Konstanten derselben werden infolgedessen etwas zu klein gefunden. Immerhin dürfte diese Abweichung, wie eine Überschlagsrechnung ergab, so gering sein, dass sie hinter den übrigen Fehlern der Messungen weit zurückbleibt, sie ist daher nicht berücksichtigt worden.

Es blieb nun aber noch festzustellen, ob in den ersten Augenblicken, wo die Reaktion am heftigsten sich vollzieht, die entwickelte Kristallisationswärme genügend rasch abgeführt wird, der Vorgang sich genügend isotherm vollzieht.

Diese Feststellung war mit einem Thermometer wegen dessen Trägheit nicht ausführbar. Ich benutzte ein Thermoelement Kupfer—Konstantan—Kupfer von 0·2 mm starken Drähten und ein Galvanometer Deprez-D'Arsonval.

Als Stoff wählte ich Ammoniakalaun, weil derselbe bei weitem am raschesten kristallisiert und einen grossen Temperaturkoeffizienten hat, also die ungünstigsten Verhältnisse von allen untersuchten Stoffen bot.

Zunächst wurde ein gewöhnlicher Kristallisationsversuch gemacht (Nr. 41 der Tabelle 1 im nächsten Kapitel), und sodann dieser Versuch genau wiederholt nach Einführung der einen Lötstelle, während die andere sich in reinem Eis befand. Diese Messung wurde mehrere Male mit übereinstimmenden Resultaten wiederholt.

Es ergab sich, dass tatsächlich der Vorgang nicht vollständig isotherm ist, immerhin sind auch hier die Abweichungen von der Isothermen nicht so bedeutend, dass Korrektionen notwendig erschienen wären. Die ersten Konstanten müssten, wie sich ergab, um 2% vergrössert werden, während die durchschnittliche Abweichung der Konstanten vom Mittel 10% erreicht.

Die Werte der Temperaturmessung sind folgende:

Minuten:	0	1	2	3	5	7	10
Temp.:	0·0°	0·066°	0·069°	0·068°	0·060°	0·048°	0·038°

Minuten:	12	15	19
Temp.:	0·024°	0·012°	0·005°

Während die Reaktion, wie sich aus Versuch 41 ergibt, nach ca. 3·5′ zur Hälfte abgelaufen ist.

Für alle übrigen untersuchten Stoffe gestaltet sich, wie gesagt, das Resultat noch weit günstiger.

III. Die Versuchsergebnisse.

Nachdem zunächst eine Reihe von Stoffen untersucht worden war, die keine präzisen Resultate lieferten, wie beispielsweise Kaliumchlorat und eine Anzahl von Chloriden, weil sie sich nicht genügend weit unterkühlen liessen, sind schliesslich folgende Stoffe definitiv gemessen worden:

Kaliumsulfat,
Kalialaun,
Ammoniakalaun,
Kaliumbichromat,
Silberacetat.

Es erwies sich, dass alle diese fünf Stoffe aus ihren Lösungen nach einer Geschwindigkeitsgleichung zweiter Ordnung kristallisieren. Die Resultate sind in den nachfolgenden Tabellen 1—5 angeführt. In diesen bedeutet K_1 unkorr. die aus den Versuchen direkt berechnete Konstante unter Zugrundelegung des zweiten Wertes, also des $^1/_2$ Minute nach Zusatz der Keime gefundenen Wertes als Anfangswert. K_1 korr. ist die nach der Mitteilung I, S. 396 für die Änderung der Oberfläche korrigierte

Konstante. Für die Änderung des Volumens ist hier natürlich eine Korrektur nicht einzuführen.

Diese Werte von K_1 korr. sind aber vielfach recht wenig konstant, zumal die ersten sind bedeutend zu gross oder zu klein, oft zeigt sich ein deutlicher Gang, z. B. in Nr. 3, Tabelle 1. Der Grund ist leicht einzusehen. Im ersten Augenblick verläuft der Vorgang ausserordentlich rapid, und es ist daher kaum möglich, hier das Minimum in einem genau gegebenen Moment zu fassen. Es ist daher der $^1/_2$ Minute nach dem Impfen gemessene Wert bei weitem der ungenaueste und daher als Anfangspunkt am wenigsten geeignet. Dass aber die zweite Ordnung tatsächlich der richtigste Ausdruck des Vorganges ist, davon kann man sich leicht überzeugen, wenn man die Konstanten von Wert zu Wert berechnet. Sie zeigen dann zwar erhebliche Schwankungen, aber keinen Gang. Sehr sicher ist nun aber der erste Wert, also die Konzentration vor dem Impfen bestimmt, sie wäre also als Anfangspunkt am empfehlenswertesten. Nun zeigte es sich aber, wie bereits angedeutet worden ist, dass den ersten Augenblick sich ein anderer, sehr rasch verlaufender Vorgang vollzieht, der nachher Besprechung finden wird. Es ist jedoch möglich, diesen ersten Vorgang rechnerisch zu eliminieren und so die Berechnung der Geschwindigkeit auf den ersten Wert zu beziehen. Die so berechneten Konstanten K_2 korr. zeigen eine wesentlich bessere Übereinstimmung als die Werte von K_1. Die Berechnung von K_2 soll erst an späterer Stelle dargelegt werden. Die Zeiten sind vom zweiten Wert als Anfangswert gezählt. Wo nichts besonderes bemerkt, liegt zwischen dem ersten und zweiten Wert eine halbe Minute.

Tabelle 1.

Ammoniakalaun bei 0°.

Nr. 2.

Zeit in Min.	Übersättigung	K_1 unkorr.	K_1 korr.	K_2 korr.
—	306			
0	226			138
0·5	192	157	157	145
1	170	146	144	140
1·75	141	152	148	144
2·5	119	159	153	148
4	87	177	167	161
5·5	61	218	203	193
8·5	43	222	205	198
		Mittel	168	158

Nr. 3.

Zeit in Min.	Übersättigung	K_1 unkorr.	K_1 korr.	K_2 korr.
—	305			
0	206			188
1	167	114	114	147
1·75	136	143	140	154
2·5	111	166	161	166
3·5	84	201	192	190
5	64	216	203	199
		Mittel	162	174

Nr. 4.

Zeit in Min.	Über-sätti-gung	K_1 unkorr.	K_1 korr.	K_2 korr.
—	302			
0	212			167
0·5	186	132	132	154
1·75	150	156	153	158
2	130	149	144	150
3	105	156	150	155
4	85	176	167	166
6	57	213	200	195
		Mittel	158	163

Nr. 5.

Zeit in Min.	Über-sätti-gung	K_1 unkorr.	K_1 korr.	K_2 korr.
—	293			
0	208			166
0·5	178	162	162	165
1·25	144	171	168	166
2	122	170	164	163
3	98	180	172	170
4	78	200	190	185
		Mittel	171	169

Nr. 22.

Zeit in Min.	Über-sätti-gung	K_1 unkorr.	K_1 korr.	K_2 korr.
—	251			
0	168			234
0·5	148	161	161	207
1	122	224	222	226
1·75	102	220	215	219
2·5	91	201	195	203
3·5	71	232	223	223
4·5	58	251	239	236
6	42	298	281	280
9	35	251	237	235
		Mittel	222	229

Nr. 23.

Zeit in Min.	Über-sätti-gung	K_1 unkorr.	K_1 korr.	K_2 korr.
—	278			
0	195			182
0·5	161	217	217	195
1	143	187	185	183
1·75	118	192	187	184
2·5	98	203	196	191
3·5	77	220	210	212
4·5	65	228	216	209
6	48	262	247	237
7·5	38	282	265	255
		Mittel	215	205

Nr. 41.

Zeit in Min.	Über-sätti-gung	K_1 unkorr.	K_1 korr.	K_2 korr.
—	251			
0	196			133
0·5	173	136	136	134
1	156	131	130	131
1·75	134	135	132	131
2·5	118	135	131	130
3·5	98	146	140	137
4·5	81	161	153	149
5·5	71	163	154	150
7	55	187	175	170
8·5	46	195	182	177
		Mittel	140	143

Nr. 5a.

Zeit in Min.	Über-sätti-gung	K_1 unkorr.	K_1 korr.	K_2 korr.
—	—			
0	194			
½	165	181	181	
1	133	237	235	
1·75	116	198	195	
2·75	83	251	245	
3·75	65	273	265	
6	40	331	319	
		Mittel	240	

Tabelle 2.

Kalialaun bei 0°.

Nr. 8.

Zeit in Min.	Über-sätti-gung	K_1 unkorr.	K_1 korr.	K_2 korr.
—	294			
0	225			86·2
0·5	200	112	112	93·5
1·25	180	88·9	87·9	86·5
2	159	92·9	90·2	87·9
3	137	95·2	91·8	89·3
4	127	85·8	82·3	82·4
6	102	89·3	84·6	84·2
18	87	88·1	82·8	82·6
11	66	97·3	90·5	89·6
14·5	56	92·5	85·6	85·2
		Mittel	89·7	86·7

Nr. 9.

Zeit in Min.	Über-sätti-gung	K_1 unkorr.	K_1 korr.	K_2 korr.
—	300			
0	235			76·2
0·5	205	124	124	90·3
1·25	182	99·2	97·9	86·6
2·25	165	80·2	78·4	80·7
4	133	81·6	78·3	77·2
6	110	80·6	76·5	75·8
8	87	90·5	84·8	83·1
11	65	101	93·7	91·8
14	50	112	104	101
		Mittel	92·2	84·7

Nr. 10.

Zeit in Min.	Übersättigung	K_1 unkorr.	K_1 korr.	K_2 korr.
—	315			98·5
0	229	92·8	92·8	97·9
0·5	207	103	101	99·0
1·25	177	96·1	93·6	94·5
2	159	89·2	86·1	88·7
3	142	92·5	88·5	89·8
4	124	91·2	86·6	88·1
5	112	101	95·1	94·7
6	96	101	94·6	94·3
8·5	77	109	101	101
11·5	59			
		Mittel	93·2	94·6

Nr. 10a.

Zeit in Min.	Übersättigung	K_1 unkorr.	K_1 korr.	K_2 korr.
—	—			
0	209	130	130	
0·5	184	120	120	
1	167	123	121	
2	138	112	109	
3	123	138	133	
4·5	91	144	137	
6·5	71	155	148	
7	64			
		Mittel	128	

Tabelle 3.

Kaliumsulfat 0°.

Nr. 26.

Zeit in Min.	Übersättigung	K_1 unkorr.	K_1 korr.	K_2 korr.
—	298			57·3
0	225	87·5	87·5	67·7
1	188	71·9	71·1	64·1
2	170	46·2	45·6	49·4
3·5	165	53·0	51·6	52·7
5	141	48·9	47·0	48·8
8·25	118	59·3	56·2	56·1
11·25	90	62·0	58·2	57·9
15·25	72	78·8	73·3	71·5
20·25	49			
		Mittel	61·3	58·4

Nr. 27.

Zeit in Min.	Übersättigung	K_1 unkorr.	K_1 korr.	K_2 korr.
—	278			43·6
0	226	33·7	33·7	40·2
1	210	30·0	29·8	36·4
2	199	37·8	37·0	39·0
3·5	174	39·7	38·5	39·5
5	156	41·8	39·9	40·4
8·25	127	50·5	47·4	46·7
11·25	99	57·3	53·1	51·9
15·25	76	66·3	60·9	59·2
20·25	56			
		Mittel	42·5	44·1

Nr. 33.

Zeit in Min.	Übersättigung	K_1 unkorr.	K_1 korr.	K_2 korr.
—	129			42·0
0	106	38·9	38·9	40·9
2·25	97	41·8	41·6	41·7
5·25	86	40·6	40·1	40·5
10·5	73	46·7	45·5	44·7
20·25	53	47·1	45·7	45·1
30·5	42	49·3	47·5	47·7
45·5	31			
		Mittel	43·2	43·2

Tabelle 4.

Kaliumbichromat bei 0°

Zeit in Min.	Übersättigung	K_1 unkorr.	K_1 korr.	K_2 korr.
		Nr. 35.		
—	89			
0	72			109
1	65	150	150	119
3·25	60	85·5	84·9	94
6·25	52	108	106	90
11·75	46	68·3	66·9	74
19·5	30	99·6	96·1	99
36·5	17·5	117	112	112
		Mittel	102·6	99·6
		Nr. 36.		
—	107·5			
0	87·0			105
1	80·5	92·8	92·8	104
3·25	69·0	92·3	91·4	98
7·25	52·5	104	101	102
16·25	34·0	110	105	105
31·5	16·5	159	146	144
		Mittel	107	109
		Nr. 38.		
—	150			
0	127			90·1
1	116	74·7	74·7	83·5
2·5	99	87·5	89·2	87·9
4·5	81	90·9	94·1	93·8
7·5	63	103	98·9	99·7
11·5	49	107	100	100·0
17	38	107	99·4	99·4
27·5	25	115	105	104
44·5	18	107	97·9	97·2
		Mittel	94·3	95·1
		Nr. 39.		
—	186			
0	155			108
1	138	79·5	79·5	93·5
2·5	111	103	99·9	102
4·1	86	126	120	117
5·7	73·5	125	118	116
7·75	61	128	119	114
10·75	51	123	113	113
16·2	44·5	98·5	90·3	91·2
31	19	19	134	133
		Mittel	109·2	109·8

Zeit in Min.	Übersättigung	K_1 unkorr.	K_1 korr.	K_2 korr.
		Nr. 37.		
—	(272)			
0	194			
0·5	166·5	170	170	
1	143·5	181	178	
1·5	127·5	179	174	
2·25	107	186	178	
3	98	169	160	
4	85	165	155	
5	72	175	162	
6·5	61	173	160	
8·5	52	166	151	
		Mittel	165	

Tabelle 5.

Silberacetat bei 0°.

Nr. 40.

Zeit in Min:	0	0·5	1·25	2	3	5	8·25	19
Übersättigung:	14·15	8·5	4·9	3·6	1·8	1·3	0·9	0·5
K	91·7	104	101	(157)	136	123	98·7	

Die Zeiten sind überall in Minuten, die Übersättigungen in Zentigrammen pro 200 ccm Lösung angegeben, mit Ausnahme von Tabelle 5, wo die Übersättigung in mg pro 100 ccm Lösung angegeben ist. Die Konstanten sind in Versuch 1—4 mit 10^5, in Versuch 5 mit 10^6 multipliziert.

Was die Genauigkeit im allgemeinen anlangt, so lässt dieselbe ja etwas zu wünschen übrig, doch überschreiten die Abweichungen nirgends die Grenze der Fehlermöglichkeit. Es sei dies an einem Beispiel ausgeführt.

In Versuch 4, Tabelle 1 Ammoniakalaun ist zu Beginn, also vor dem Impfen, die Brückenstellung **59·45**, die Konzentration **1334** cg in 200. Am Schluss des Versuches die resp. Werte **64·31** und **1011**. Es entspricht also etwa eine Verschiebung von **4·86** *cm* einer Abnahme von **303** cg, d. i. 1 cg ca. 0·15 mm. Nun ist die Genauigkeit der Einstellung zu Beginn des Versuchs bei öfterer Einstellung in der kristallfreien Lösung etwa 0·2 mm, bei Gegenwart von Kristallen und mehrfacher Einstellung 0·5 mm und bei einer einzelnen Einstellung 1 mm. Dies entspricht Fehlern von 1·5, 3 und 6 cg. Es kann also der Anfangswert um 1·5, die mittlern Werte um 6 und der Endwert um 3 cg falsch sein. Berechnen wir unter den ungünstigsten Bedingungen den letzten angeführten Wert des Versuchs Nr. 4, so wird der letzte Wert zunächst als 6 cg höher, also als **63** anzunehmen sein, ferner wäre die Endkonzentration als um 3 cg zu hoch gemessen anzunehmen, wodurch dieser Wert auf 66 stiege, und die anfängliche Übersättigung auf 215. Es ergibt sich dann statt des gefundenen Wertes für K_1 unkorr. 213 der Wert 175, d. i. eine Differenz von ca. 20%. Um mehr weicht aber nahezu nirgends der Wert einzelner Konstanten vom Mittel ab, im allgemeinen überschreitet derselbe nicht 10%. Ausgenommen ist das Kaliumsulfat und das Silberacetat, hier ist ersteres für den von mir benutzten Apparat bereits zu gut leitend, letzteres zu schlecht leitend, dieselben geben daher recht schlechte Minima und können auf mehr als 2—3 mm falsch eingestellt sein.

Beim Ammoniakalaun sind merkwürdigerweise die Werte der Konstanten während des grössten Teiles des Versuches recht befriedigend, etwa bis zu der Übersättigung von 80 cg, von da ab aber fast durchweg zu hoch. Da jedoch ein stetiges Ansteigen nicht zu bemerken ist, so muss hier eher auf eine unerklärliche Störung geschlossen werden, als auf eine falsche Formel.

Dies wird besonders deutlich, wenn man die Konstanten von Wert zu Wert berechnet, was in der nachfolgenden Tabelle 1a ausgeführt ist. Die Konstanten sind korrigiert.

Tabelle 1a.

Nr. 2	Nr. 4	Nr. 5	Nr. 22	Nr. 23	Nr. 41
157	132	162	161	217	136
131	166	171	288	152	123
153	128	164	204	187	134
161	168	184	148	219	126
[233	[201	[235	285	253	159
[285	[254		286	220	193
[196			[391	[318	158
			[139	[319	[239
					[206

Die unvermittelte Steigung ist durch eine eckige Klammer angedeutet.

Beim Kalialaun ist eine solche Abweichung nicht zu bemerken, ebensowenig bei den übrigen untersuchten Stoffen.

Die Reproduzierbarkeit der Versuche.

Um vergleichende Messungen anzustellen, musste zunächst festgestellt werden, dass mehrere aufeinanderfolgende Versuche bei gleicher Keimoberfläche zu gleichen Resultaten führen. Dies ist im wesentlichen der Fall:

In Tabelle 1, Ammoniakalaun, sind die Versuche 2—5 mit je 5 g der gleichen Keime ausgeführt. Die Mittel der Konstanten sind praktisch gleich, die Reproduzierbarkeit tritt noch deutlicher zutage, wenn man die Werte in Koordinatenpapier einzeichnet. Variiert wurde bei diesen Versuchen die Rührgeschwindigkeit zwischen 600 und 1100 Touren. Ebenso sind die Versuche 22 und 23 dieser Tabelle mit je 5 g Keimen einer andern Darstellung und ebenso Nr. 41 mit einer neuen Portion anderer Keime ausgeführt.

Ebenso sind die Versuche 8, 9, 10 der Tabelle 2 mit je 5 g der gleichen Keime erhalten. In Tabelle 3 sollten alle drei Versuche miteinander vergleichbar sein, doch ist anscheinend bei Versuch 26 vor dem Impfen spontane Kristallisation eingetreten. Hierbei entstehen zunächst äusserst feine Kristalle, und die Oberfläche wird in unkontrollierbarer Weise vergrössert. In Versuch 27 und 33 der gleichen Tabelle sind die Werte nicht ohne weiteres vergleichbar, da die Konstanten des erstern infolge der höhern Anfangskonzentration auf eine Oberfläche $5{\cdot}6^{2/3}$, die von 33 auf eine solche von $5{\cdot}3^{2/3}$ bezogen sind. Zum Vergleich ist also die Konstante von 33 in diesem Verhältnis zu erhöhen, was jedoch wenig ausmacht. Sie wird 43·9 in bester Übereinstimmung mit der Konstanten 44·1 des Versuches 27. Ganz Analoges gilt von Tabelle 5 (Kaliumbichromat), wo die Versuche 35, 36, 38, 39 auf gleiche

Oberfläche bezogen, die Werte 104, 112; 98, 110 ergeben. Bei Nr. 37 konnte die Kristallisation vor dem Impfen deutlich festgestellt werden, die Konstante ist infolgedessen bedeutend höher, der Anfangswert unbekannt, und eine Erreichung von K_2 unmöglich. Beim Kaliumbichromat kamen je 3 g, beim Silberacetat 0·5 g Keime zur Verwendung.

Die Korrekturenberechnung.

Um festzustellen, ob die Berechnung der Korrekturen den tatsächlichen Verhältnissen Rechnung trägt, wurde wie folgt verfahren. Nachdem ein Versuch vollständig zu Ende gelaufen war, wurde einen Augenblick die Rührung abgestellt. Die Kristalle setzen sich äusserst rasch ab. Man bringt nun einen Heber, dessen Ende ca. 2 cm nach oben gebogen ist, in die Lösung und lässt in einen Messzylinder ablaufen. Dann lässt man das Rührwerk sofort wieder laufen. Die abgeheberte Lösung war praktisch frei von Kristallen. Nun setzt man in einem gegebenen Augenblick die gleiche Menge, wie abgehebert, einer übersättigten und möglichst genau auf die Temperatur des Thermostaten abgekühlten Lösung zu und macht eine neue Messung. Versuche 5a und 10a, Tabelle 1 und 2, sind solche im Anschluss an 5 und 10 ausgeführten Versuche, und zwar ist 10a direkt nach 10 ausgeführt, zwischen Versuch 5 und 5a dagegen lag erst noch ein zweiter Versuch, der jedoch infolge Brückendefekts nicht ausgeführt werden konnte. Die in den Versuchen 5 und 5a zwischen der ersten und zweiten Messung vorhandenen Keimgewichte sind 5·93 g und 11·16 g, die Oberflächen verhalten sich also wie die $^2/_3$ Potenzen dieser Werte, d. i. wie 1 : 1·52, in demselben Verhältnis müssen die Konstanten stehen; wir finden ein Verhältnis **1 : 1·4**, und wenn wir die Konstante von 5a mit der mittlern Konstante der Versuche 2—5 vergleichen, **1 : 1·46**.

Für die Versuche 10 und 10a berechnet sich das Oberflächenverhältnis wie 1 : 1·30, und das Verhältnis der Konstanten wird gefunden 1 : 1·37, resp. 1 : 1·40, wenn wir das Konstantenmittel aus den Versuchen 8—10 zum Vergleich heranziehen. Diese Übereinstimmung ist eine vollauf befriedigende in Ansehung der erheblichen Schwankungen in den Konstanten selbst. Die Anfangskonzentration in 5a und 10a ist nicht genau definiert, und daher kann die K_2 nicht errechnet werden, es müssen die Werte von K_1 korr. verglichen werden.

IV. Der Temperaturkoeffizient.

Der Temperaturkoeffizient wurde bestimmt für folgende drei Stoffe:

Ammoniakalaun, Kalialaun, Kaliumsulfat.

Anfänglich sollten die Messungen bei einer ziemlich hohen Temperatur, 30°, ausgeführt werden, um grosse Unterschiede herbeizuführen, doch erwies sich dies als fürs erste nicht ausführbar. Die Alaune wenigstens zeigten gleich nach Zusatz der Keime ein unmessbar rapides Abnehmen der Leitfähigkeit, dem dann meist wieder ein schwaches Ansteigen und darauf nur noch ganz unbedeutende Änderungen folgten. Bei 8—10° liessen sich jedoch Messungen gut ausführen, und ich wählte deshalb diese Temperatur, obwohl dadurch natürlich eine sehr genaue Bestimmung des Temperaturkoeffizienten unmöglich wird. Der Grund für das Verhalten bei höherer Temperatur ist noch nicht aufgeklärt.

Als Thermostat diente einfach ein geräumiges Wassergefäss, das die Temperatur des isolierten Kristallisierkellers unseres Instituts hatte. Die Temperaturschwankungen in diesem Keller übersteigen nie 0·1° in 24 Stunden; plötzliche oder von der Tageszeit abhängige Schwankungen sind ausgeschlossen. Die Resultate der Messungen bei höherer Temperatur finden sich in nachstehenden Tabellen 6—8.

Hier, wie bei den Versuchen mit 0° sind von jedem der drei untersuchten Stoffe je 5 g Keime genommen worden, und zwar sind bezüglich der Keime vergleichbar die Werte der Tabelle 6 mit den Versuchen 22 und 23 der Tabelle 1, diejenigen der Tabelle 7 mit den Versuchen 8—10 der Tabelle 2 und diejenigen der Tabelle 8 mit den Versuchen 27 und 33 der Tabelle 3.

Tabelle 6.

Ammoniakalaun bei 8·5°.

Nr. 28.

Zeit in Min.	Übersättigung	K_1 unkorr.	K_1 korr.	K_2 korr.
—	243			
0	147			274
0·5	122	279	279	276
1	102	300	297	284
1·75	93	226	222	239
2·5	66	334	324	308
3·5	57	307	296	289
4·5	46	332	319	309
6·5	34	348	332	323
		Mittel	296	288

Nr. 29.

Zeit in Min.	Übersättigung	K_1 unkorr.	K_1 korr.	K_2 korr.
—	238			
0	144			280
0·5	121	264	264	287
1	102	286	283	280
1·75	83	292	286	282
2·5	72	278	270	271
3·5	49	385	370	348
4·5	48	309	297	292
5·5	39	340	325	317
		Mittel	299	295

Tabelle 7.

Kalialaun bei 8·4°.

Nr. 18.

Zeit in Min.	Übersättigung	K_1 unkorr.	K_1 korr.	K_2 korr.
—	224			174
0	145	260	260	196
0·5	122	147	146	158
1·5	110	132	131	145
2·5	98	121	118	133
3·5	90	156	152	155
5	68	187	180	178
7	50			
		Mittel	164	163

Nr. 17.

Zeit in Min.	Übersättigung	K_1 unkorr.	K_1 korr.	K_2 korr.
—	304			101
0	213	136	136	110
0·5	186	92	92	98
1·25	171	101	99	99
2	149	119	115	109
3	121	112	108	107
4	109	138	131	125
5	85	129	121	117
7	73	146	137	131
9	56			
		Mittel	117	111

Tabelle 8.

Kaliumsulfat bei 9°.

Nr. 31.

Zeit in Min.	Übersättigung	K_1 unkorr.	K_1 korr.	K_2 korr.
—	328			64·1
0	271	65·5	65·5	65·0
1	230	66·7	65·5	64·7
2	199	56·2	54·8	56·8
3	186	62·3	59·4	59·7
5	147	65·4	62·0	61·8
7	121	67·2	62·5	62·3
9·25	101	74·5	68·6	67·9
12·25	78	66·5	60·9	60·8
16·25	69	77·8	70·5	69·9
21·5	49			
		Mittel	63·30	63·30

Nr. 32.

Zeit in Min.	Übersättigung	K_1 unkorr.	K_1 korr.	K_2 korr.
—	326			55·6
0	276	54·4	54·5	55·0
1	240	63·9	62·6	59·8
2	204	54·7	53·1	53·3
3	190	66·1	63·1	62·3
4	158	63·9	60·3	59·5
6	134	73·7	68·4	66·4
8·25	103	72·4	66·5	65·3
11·25	85	91·8	83·0	83·1
15·5	55	98·5	88·5	86·5
20·5	42			
		Mittel	66·7	64·7

Erläuterung verdienen nur die Versuche der Tabelle 7 (Kalialaun), die zwei recht verschiedene Konstanten ergeben. Doch rührt dies von dem Umstande her, dass die erste Messung in Versuch 18 wesentlich zu hoch, in 19 wesentlich zu tief ausgefallen ist. Die mittlern Konstanten stimmen ziemlich gut überein, und wir können daher, ohne einen zu grossen Fehler zu machen, aus diesen beiden Versuchen das Mittel nehmen. Dies geht besonders deutlich auch aus einer graphischen Aufzeichnung der Resultate hervor.

Zur Berechnung der Temperaturkoeffizienten aus den angeführten Daten müssen zunächst sämtliche zu vergleichenden Konstanten auf die gleiche Oberfläche bezogen werden.

Es sind bezogen die Konstanten von

Versuch:	22	23	28	29
auf:	5·93$^{2/3}$	6·00$^{2/3}$	5·96$^{2/3}$	5·94$^{2/3}$

beim Ammoniakalaun ist dies also praktisch bereits der Fall, die Konstanten sind direkt vergleichbar.

Mittel aus: 22 und 23 = 217 ⎫
„ „ 28 „ 29 = 291 ⎭ Verhältnis = 1·34 für 8·5°

das ergibt für 10° ein Verhältnis **1·41**.

Beim Kalialaun ist bezogen in

Versuch:	8	9	10	17	18
auf:	5·81$^{2/3}$	5·80$^{2/3}$	5·97$^{2/3}$	6·04$^{2/3}$	5·90$^{2/3}$

Die Konstanten werden auf die Oberfläche 5·8$^{2/3}$ umgerechnet, es werden dann

für	0°	84·7	86·7	92·9	Mittel	88·1
„	8·4°	110	159		„	135

} Verhältnis 1·53 für 8·4°

d. i. für 10° ein Verhältnis **1·66**.

Für Kaliumsulfat finden wir folgendes:

Versuch:	27	33	31	32
Oberfläche:	5·60$^{2/3}$	5·29$^{2/3}$	5·77$^{2/3}$	5·68$^{2/3}$

Die Konstanten werden sämtlich bezogen auf 5·60$^{2/3}$.

44·1, 43·9 } 44·0   62·1, 64·1 } 63·1   das Verhältnis $\frac{63{\cdot}1}{44} = 1{\cdot}43$ für 9°

das ergibt 1·50 für 10°.

Es sind also die drei gefundenen Temperaturkoeffizienten 1·41, 1·66, 1·50; in der ersten Mitteilung wurde für Kaliumsulfat in guter Übereinstimmung mit diesen Werten angegeben 1·6. Anspruch auf grosse Genauigkeit machen diese Zahlen nicht, doch dürfte 1·5—1·6 zweifellos das Richtige treffen. Dieser Temperaturkoeffizient ist kleiner als bei den meisten chemischen Reaktionen, immerhin aber wesentlich grösser, als der Koeffizient der Diffusion im allgemeinen angenommen wird.

V. Abhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit von der Natur des kristallisierenden Stoffes.

Die Untersuchungen, die mit den verschiedenen Stoffen angestellt worden sind, geben natürlich noch keinen Aufschluss darüber, ob die verschiedenen Stoffe bei gleicher Übersättigung verschieden rasch kristallisieren oder nicht, denn die Oberflächen der zugesetzten Keime sind ja nicht bekannt. Allerdings zeigt schon der äussere Anschein, dass die für den Kalialaun und den Ammoniakalaun verwendeten Keime von

nahe der gleichen Korngrösse sind; trotzdem verläuft aber der Vorgang am Ammoniakalaun wesentlich rascher. Für die Entscheidung, ob es sich bei dem Kristallisationsprozess lediglich um einen Diffusionsvorgang handelt, erschien aber gerade diese Frage von grosser Wichtigkeit, denn es wäre nicht einzusehen, inwiefern bei sonst gleichen Bedingungen die Dicke der ungerührten Schicht von der Natur des kristallisierenden Stoffes abhängig wäre. Es wäre daher bei genau gleicher Oberfläche und gleicher Übersättigung gleiche Geschwindigkeit zu erwarten.

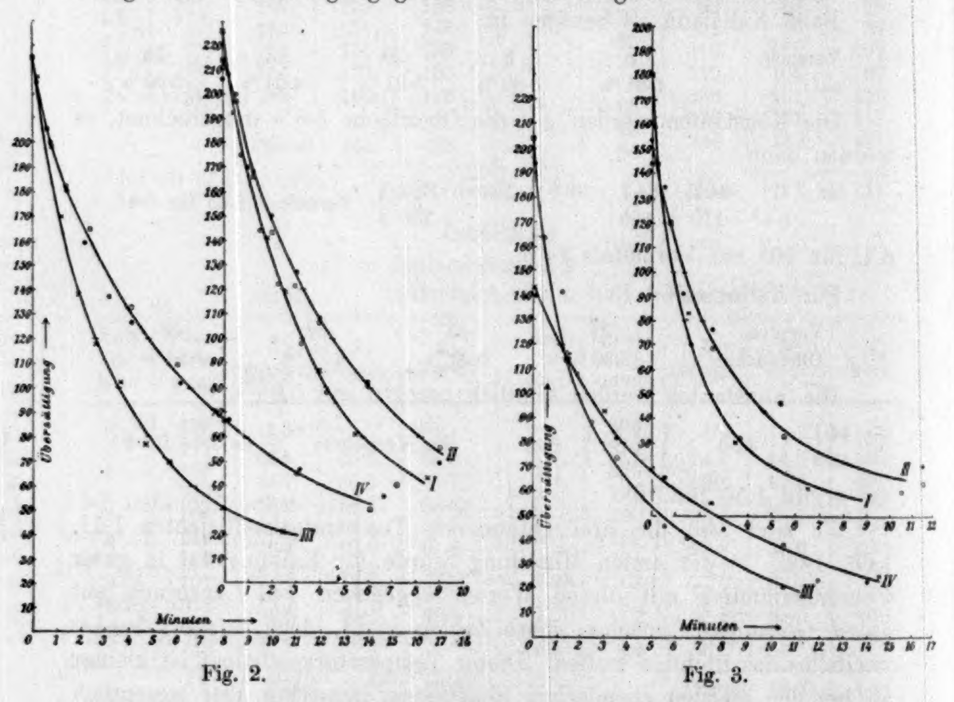


Fig. 2. Fig. 3.

Um dieser Frage näher zu treten, machte ich von der Tatsache Gebrauch, dass Stoffe auch auf Keimen isomorpher Stoffe kristallisieren. Ich liess deshalb Kalialaun einmal auf Keimen von Kalialaun und das andere Mal auf Keimen von Ammoniakalaun wachsen. Das Verhältnis gibt mir das Oberflächenverhältnis der Keime. Nun lasse ich Ammoniakalaun gleichfalls auf den gleichen Keimen von Ammoniakalaun und Kalialaun wachsen. Es muss dann das Verhältnis Kalialaun auf Kalialaun : Ammoniakalaun auf Kalialaun und das Verhältnis Kalialaun auf Ammoniakalaun : Ammoniakalaun auf Ammoniakalaun das gleiche sein, wenn störende Wirkungen und ein Einfluss des Bodenkörpers nicht statthaben. Dies ist nun allerdings anscheinend der Fall und ist auch

leicht zu verstehen, denn die zugefügte Lösung von Kalialaun z. B. ist ungesättigt an Ammoniakalaun, es wird eine Lösung, resp. Bildung von Mischkristallschicht eintreten, bis schliesslich der ursprüngliche Kristall von Kalialaun überwachsen ist. So kommt es, dass in der ersten Zeit die Kristallisation nur langsam erfolgt, nach einiger Zeit werden die K_1-Werte einigermassen konstant als Zeichen dafür, dass nun die Oberfläche aus dem gleichen Stoff besteht, der in der Lösung vorhanden ist. Von diesem Zeitpunkt ab sollten nun die Werte vergleichbar sein, was auch bis zu einem gewissen Grade der Fall ist. Viel berechnen lässt sich bei diesen Versuchen nicht, das einfachste ist die graphische Darstellung, die ich in den vorstehenden Kurventafeln 1 und 2 folgen lasse. Die zugehörigen Daten finden sich in Tabelle 9 und 10.

Tabelle 9.

Versuchsreihe 1 zu Kurventafel 1.

Ammoniakalaun auf Keimen von Ammoniakalaun Kurve 1.

Nr. 1A. Zeit in Min.	Nr. 1A. Übersättigung	Nr. 2A. Zeit in Min.	Nr. 2A. Übersättigung
0	181	0	159
1·5	83	1·5	70
3·5	30	3·5	32
6·5	11	10·5	10

Kalialaun auf Keimen von Ammoniakalaun Kurve 2.

Nr. 3A. Zeit in Min.	Nr. 3A. Übersättigung	Nr. 4A. Zeit in Min.	Nr. 4A. Übersättigung
0	144		
0·5	120	0	154
1·25	83·5	0·5	135
2·5	69	1·25	91
5·5	33	2·5	77
11·5	13	5·5	47
		11·5	21

Ammoniakalaun auf Keimen von Kalialaun Kurve 3.

Nr. 5A. Zeit in Min.	Nr. 5A. Übersättigung	Nr. 6A. Zeit in Min.	Nr. 6A. Übersättigung
0	204	0	194
1·5	114	0·5	164
3·5	74	1·25	142
6·5	41	2·5	88
10·5	21	5·5	46
		12	24

Kalialaun auf Keimen von Kalialaun Kurve 4.

Nr. 7A. Zeit in Min.	Nr. 7A. Übersättigung	Nr. 8A. Zeit in Min.	Nr. 8A. Übersättigung
0	140	0	143
1·5	114	1·5	116
3·5	82	3	93
5·5	66	5	69
8	45	7·5	55
14	23	10·5	38
24	14	14·5	25
		22	19

Es wird aus den Kurven die Zeit entnommen, die die verschiedenen Lösungen brauchen, um die kleinen Intervalle 120—80 und 100—50, resp. 60 cg Übersättigung zurückzulegen. Die Kurven sind möglichst objektiv durch die Punkte hindurchgelegt, Korrekturen für die Änderung der Oberfläche sind nicht angebracht.

Tabelle 10.

Versuchsreihe 2 zu Kurventafel 2.

Ammoniakalaun auf Keimen von Ammoniakalaun Kurve 1.

Nr. 2B. Zeit in Min.	Nr. 2B. Übersättigung	Nr. 5B. Zeit in Min.	Nr. 5B. Übersättigung
0	226	0	208
0·5	192	0·5	178
1	170	1·25	144
1·75	141	2	122
2·5	119	3	98
4	87	4	78
5·5	61	7	42
8·5	43		

Ammoniakalaun auf Keimen von Kalialaun Kurve 3.

Nr. 13B. Zeit in Min.	Nr. 13B. Übersättigung	Zeit in Min.	Übersättigung
0	227		
0·5	199		
1	170		
1·75	138		
2·5	118		
3·5	102		
4·5	77		
5·5	70		
7·75	51		

Kalialaun auf Keimen von Ammoniakalaun Kurve 2.

Nr. 6B. Zeit in Min.	Nr. 6B. Übersättigung	Nr. 7B. Zeit in Min.	Nr. 7B. Übersättigung
0	206	0.	214
0·5	200	0·5	197
1·25	168	1·25	166
2	150	2	143
3	127	3	121
4	108	4	107
6	82	6	81
9	49	9	55

Kalialaun auf Keimen von Kalialaun Kurve 4.

Nr. 8B. Zeit in Min.	Nr. 8B. Übersättigung	Nr. 9B. Zeit in Min.	Nr. 9B. Übersättigung
0	225	0	235
0·5	200	0·5	205
1·25	180	1·25	182
2	159	2·25	165
3	137	4	133
4	127	6	110
6	102	8	87
8	87	11	65
11	66	14	50
14·5	56		

Es braucht in Versuchsreihe I:

für Intervall:	I	II	III	IV
120—80	0·8′	1·2′	1·7′	2·7′
100—50	1·4′	2·7	3·2	5·2

Das ergibt ein Verhältnis zwischen Ammoniakalaun und Kalialaun von:

	1 : 1·5	1 : 1·6
	1 : 1·9	1 : 1·7
im Mittel	1 : 1·7	1 : 1·65,

in Versuchsreihe II:

für Intervall:	I	II	III	IV
120—80	1·9	3·1	2·3	4·2
100—60	2·4	3·8	3 6	6·1

woraus sich wie oben die Verhältnisse zwischen Ammoniakalaun und Kalialaun berechnen:

	I II	III IV
	1 : 1·6	1 : 1·8
	1 : 1·6	1 : 1·7
im Mittel	1 : 1·6	1 : 1·75

Man sieht, dass in allen Fällen der Kalialaun etwa 1·6—1·7 mal langsamer wächst als der Ammoniakalaun. Die beiden Versuchsreihen I und II sind mit ganz verschiedenen Alaunlösungen in einem Zwischenraum von ca. $^1/_2$ Jahre und mit ganz verschiedenen Keimen ausgeführt worden. Die Werte der Versuchsreihe I sind nach der Methode der Abpipettierung, die der Reihe II nach der Methode der direkten Leitfähigkeitsmessung erhalten worden. Die Übereinstimmung ist den Umständen entsprechend recht befriedigend. Immerhin darf nicht übersehen werden, dass bei der Konstruktion der Kurven eine gewisse Willkür nicht zu vermeiden ist.

Es genügt jedoch, gezeigt zu haben, dass die Geschwindigkeit des Kristallisationsvorganges nicht allein von der Oberfläche, sondern auch von der Natur des kristallisierenden Stoffes abhängig ist.

Es darf nicht verschwiegen werden, dass für die Kristallisation von Ammoniakalaun auf Kalialaun noch zwei andere gleiche Messungen ausgeführt wurden, 11 B und 12 B, die eine wesentlich grössere Geschwindigkeit hatten. Nach ihnen würde sich das Geschwindigkeitsverhältnis Ammoniakalaun—Kalialaun nicht wie 1·7 : 1, sondern wie 2·4 : 1 berechnen, also wesentlich höher als nach den sämtlichen andern oben angeführten Messungen. Ich hielt mich jedoch aus folgenden Gründen für berechtigt, dieselben, als infolge von irgendeiner Störung zu hoch ausgefallen, anzunehmen:

1. In ihrem obern Teil sind die Kurven identisch mit der Kurve III, Tafel II (für Vers. 13 B).

2. Nach Ablauf der Versuche 12 B und 13 B ist, wie in Kap. III, Seite 33 und 34 beschrieben, die Lösung abgehebert, und je ein neuer Versuch auf den Keimen angestellt worden. Hierbei ergeben beide Lösungen ganz identische Kurven, und zwar ist die Geschwindigkeit derselben im berechneten Verhältnis grösser als die Geschwindigkeit von 13 B, dagegen kleiner als diejenige von 12 B. Es muss also der raschere Verlauf von 12 B durch irgend eine Störung verursacht sein. Welcher Art diese Störung ist, lässt sich nicht angeben, doch kann hier bemerkt werden, dass wiederholt solche unerklärliche Abweichungen konstatiert werden konnten, wodurch eine anfänglich ganz normal verlaufende Kurve plötzlich unnormal wird. Ich möchte nur noch darauf hinweisen, dass ich inzwischen einen sehr bedeutenden Einfluss ge-

ringer Beimengungen gewisser Stoffe auf die Geschwindigkeit konstatiert habe, worauf ich in einer spätern Abhandlung zurückkommen werde.

VI. Die Auflösungsgeschwindigkeit.

Wenn die Noyes-Nernstsche Annahme eines Diffusionsvorganges auch für die Kristallisation gelten würde, so müsste folgende Beziehung gelten:

Es wäre die Kristallisationsgeschwindigkeit gegeben durch die Formel:

$$v_K = K(e + u) - K'e$$

und die Auflösungsgeschwindigkeit durch die Formel:

$$v_A = K'e - K(e + u),$$

wo e die Konzentration der Sättigung, u die Übersättigung, also $e + u$ die jeweilig herrschende Konzentration in der Lösung bedeuten. Nun wird für $u = 0$ auch $v_K + v_A = 0$, es müssen also $K = K'$ und demnach $v_K = K_u$, $v_A = K_{(-u)}$ sein; d. h. bei gleichem Grade von Übersättigung und Untersättigung muss, gleiche Oberfläche vorausgesetzt, die Auflösungsgeschwindigkeit gleich sein. Das ist natürlich auch ohne weiteres klar, denn es wäre kein Grund einzusehen, warum in der einen Richtung die Diffusion anders verlaufen sollte als in der andern, wenn das Diffusionsgefälle gleich ist.

Es hat sich nun aber gezeigt, dass die verlangte Gleichheit keineswegs besteht, sondern dass die Auflösung in allen untersuchten Fällen mit einer ungleich viel grössern Geschwindigkeit verläuft als die Kristallisation.

Verfahren wurde so, dass zu einer um einen gewissen Betrag untersättigten Lösung eine Keimmenge zugesetzt wurde, die grösser war, als die zur Kristallisation zugesetzte, so dass in der Mitte des Vorganges die Oberflächen als angenähert gleich angesehen werden können. Allerdings ändert sich die Oberfläche bei der Auflösung in ziemlich unberechenbarer Weise, indem hauptsächlich die kleinsten Teile angegriffen und teilweise vollständig verschwinden werden, d. h. die Oberfläche nimmt in jedem Fall weit stärker ab, als sich berechnen würde. Ich lasse einfach in Tabelle 11—13 die gefundenen Zahlen folgen:

Tabelle 11.

Ammoniakalaun. Auflösung. 7 g Keime. Temp. 0°				Ammoniakalaun. Kristallisation. 5 g Keime. Temp. 0°	
Nr. 42		Nr. 43		Nr. 23	
Zeit in Min.	Untersättigung	Zeit in Min.	Untersättigung	Zeit in Min.	Übersättigung
0	362	0	367	0	278
0·5	167	0·5	154	0·5	195
1	97	1	98	1	161
1·5	60	1·5	61	1·5	143
2	40	2	41	2·25	118
2·5	30	2·5	36	3	98
3·5	13	3·5	20	4	77
				5	65
				6·5	48
				8	38

Tabelle 12.

Kaliumsulfat. Auflösung. 7 g Keime 0°		Kaliumsulfat. Kristallisation. 5 g Keime 0°		Kaliumsulfat. Auflösung. 7 g Keime 0°		Kaliumsulfat. Kristallisation. 5 g Keime 9°	
Nr. 24		Nr. 27		Nr. 30		Nr. 31	
Zeit in Min.	Untersättigung	Zeit in Min.	Übersättigung	Zeit in Min.	Untersättigung	Zeit in Min.	Übersättigung
		0	278	0	396	0	328
		0·5	226	0·5	161	0·5	271
		1·5	210	1	114	1·5	230
0	349	2·5	199	1·5	72	2·5	199
0·5	172	4	174	2	55	3·5	186
1	126	5·5	156	3·5	38	5·5	147
1·5	96	8·75	127	6·5	18	7·5	121
2	72	11·75	99			9·75	101
2·75	64	15·75	76			12·75	78
3·25	44	20·75	56			16·75	69
5·25	32					22	49

Tabelle 13.

Kaliumbichromat. Auflösung 7 g Keime 0°				Kaliumbichromat. Kristallisation. 3 g Keime 0°			
Nr. 34				Nr. 38			
Zeit in Min.	Untersättigung	Zeit in Min.	Untersättigung	Zeit in Min.	Übersättigung	Zeit in Min.	Übersättigung
0.	127	3	25	0	150	8	63
0·75	46	4·5	17	0·5	127	12	49
1·5	36	7	14	1·5	116	17·5	38
2·25	28	11	10	3	99	28	25
				5	81	45	18

Ein einfacher Vergleich dieser Zahlen ergibt mit grösster Klarheit, dass zwischen der Kristallisations- und Auflösungsgeschwindigkeit ein enormer Unterschied besteht.

So braucht Ammoniakalaun von der Untersättigung ca. 160, ca. 0·7′ um auf die Hälfte dieses Wertes herabzusinken, während bei der Kristallisation für das gleiche Intervall 3 Minuten benötigt werden.

Dabei sind im Fall der Auflösung von den ursprünglichen 7 g Keimen in diesem Intervall noch ca. 4·5 vorhanden, während im Fall der Kristallisation die ursprünglichen 5 g auf 6·5 gestiegen sind. Die Oberflächen können also nicht wesentlich verschieden sein; zum mindesten kann die kristallisierende nicht kleiner sein. Noch viel deutlicher gestalten sich die Verhältnisse bei den langsamer kristallisierenden Stoffen. So braucht Kaliumsulfat bei 0° bei der Auflösung für das Intervall 172—96 genau eine Minute, während die Kristallisation für das gleiche Intervall (174—99) 7·75 Minuten braucht. Und bei 9° bedarf Kaliumsulfat für das Intervall 114—72 beim Auflösen 0·5 Minuten, beim Kristallisieren für das ungefähr gleiche 121—78 über 5 Minuten. Für die Keimverhältnisse in diesen Intervallen gilt das für den Ammoniakalaun Gesagte. Beim Kaliumbichromat braucht die Auflösung für das Intervall 127—36 1·5 Minuten, die Kristallisation für 127—38 17 Minuten. Die Keimmengen verhielten sich hier zu Anfang wie 7 : 3, sie haben sich jedoch bereits etwas ausgeglichen, so dass das Verhältnis der Oberflächen sicher nicht grösser wie 6 : 3 ist. Stellen wir die Zahlen nochmal zusammen, so erhalten wir für die Verhältnisse Geschwindigkeit der Auflösung : Geschwindigkeit der Kristallisation:

für	$V_A : V_K$
Ammoniakalaun 0°	4·3 : 1
Kaliumsulfat 0°	7·7 : 1
„ 9°	10·0 : 1
Kaliumbichromat 0°	5·7 : 1

Diese Zahlen sind natürlich nur als ganz grobe Annäherung aufzufassen.

VII. Der Benetzungsvorgang.

Bei der Durchrechnung aller bisher ausgeführten Versuche zeigte es sich, dass dem normalen Kristallisationsvorgang ein anderer sehr rascher Vorgang vorausgehen müsse, den ich zunächst als Benetzungsvorgang bezeichnen will, obwohl diese Bezeichnung nicht eigentlich zutreffend ist.

Wie schon öfters erwähnt, hatte ich bei sämtlichen frühern Versuchen die Zeit ½ Minute nach Keimzusatz als Anfangspunkt zur Be-

rechnung herbeigezogen. Der Grund lag darin, dass ich die Zeit, die für die Verteilung der Keime usw. erforderlich ist, als einigermassen in Betracht fallend ansah. Als jedoch die Resultate vom wahren Anfangswert an berechnet wurden, ergab sich das überraschende Resultat, dass in der ersten halben Minute der berechnete K-Wert durchgehends wesentlich höher war, als in den darauf folgenden Zeiten. In welchem Masse dies der Fall ist, das geht aus der nachfolgenden Zusammenstellung hervor: Tabelle 14. In dieser Tabelle ist K_A der aus dem ersten und zweiten Wert berechnete K-Wert, K_M das Konstantenmittel, wie es aus der Berechnung vom 2. Werte ab sich ergibt, also das Mittel aus den K_1 korr. der frühern Tabellen.

Tabelle 14.

Nr.	K_A	K_M	$\frac{K_A}{K_M}$
Ammoniakalaun 0°.			
2	242	168	1·44
4	301	158	1·90
5	320	171	1·93
22	419	222	1·89
23	328	215	1·53
41	234	146	1·61
Ammoniakalaun 8·5°			
28	576	296	1·95
29	587	299	1·96
Kalialaun bei 8·5°.			
17	301	117	2·57
18	517	164	3·15
Kalialaun bei 0°.			
8	223	89·7	2·46
9	195	92·2	2·12
10	254	93·2	2·67

Nr.	K_A	K_M	$\frac{K_A}{K_M}$
Kaliumsulfat bei 0°.			
27	169	42·5	3·97
26	227	61·3	3·70
33	172	43·2	3·99
bei 9°.			
31	136	63·3	2·15
32	123	66·7	1·84
Kaliumbichromat bei 0°.			
35	544	103	5·28
36	429	107	4·01
38	250	94	2·65
39	226	109	2·08
Kaliumsulfat bei 0° aus Mitteilung I.			
1 Serie VIII	546	217	2·51
3 Serie VIII	580	250	2·32
4 Serie VIII	578	331	1·75

Die Werte von K_A sind korrigiert, da ja im ersten Intervall die Oberfläche kleiner ist als diejenige, auf die die Konstantenmittel bezogen sind. Wir sehen zunächst, dass der erste Wert ganz ausserhalb aller Fehlergrenzen höher ist als die Konstantenmittel; wir sehen ferner, dass das Verhältnis für wechselnde Oberflächen aber gleiche Anfangskonzentrationen ziemlich gleich bleibt (Ammoniakalaun bei 0°), und wir sehen umgekehrt, dass bei gleichbleibender Oberfläche und wechselnder Anfangskonzentration das Verhältnis sehr stark variiert

Ein einfacher Vergleich dieser Zahlen ergibt mit grösster Klarheit, dass zwischen der Kristallisations- und Auflösungsgeschwindigkeit ein enormer Unterschied besteht.

So braucht Ammoniakalaun von der Untersättigung ca. 160, ca. 0·7′ um auf die Hälfte dieses Wertes herabzusinken, während bei der Kristallisation für das gleiche Intervall 3 Minuten benötigt werden.

Dabei sind im Fall der Auflösung von den ursprünglichen 7 g Keimen in diesem Intervall noch ca. 4·5 vorhanden, während im Fall der Kristallisation die ursprünglichen 5 g auf 6·5 gestiegen sind. Die Oberflächen können also nicht wesentlich verschieden sein; zum mindesten kann die kristallisierende nicht kleiner sein. Noch viel deutlicher gestalten sich die Verhältnisse bei den langsamer kristallisierenden Stoffen. So braucht Kaliumsulfat bei 0° bei der Auflösung für das Intervall 172—96 genau eine Minute, während die Kristallisation für das gleiche Intervall (174—99) 7·75 Minuten braucht. Und bei 9° bedarf Kaliumsulfat für das Intervall 114—72 beim Auflösen 0·5 Minuten, beim Kristallisieren für das ungefähr gleiche 121—78 über 5 Minuten. Für die Keimverhältnisse in diesen Intervallen gilt das für den Ammoniakalaun Gesagte. Beim Kaliumbichromat braucht die Auflösung für das Intervall 127—36 1·5 Minuten, die Kristallisation für 127—38 17 Minuten. Die Keimmengen verhielten sich hier zu Anfang wie 7 : 3, sie haben sich jedoch bereits etwas ausgeglichen, so dass das Verhältnis der Oberflächen sicher nicht grösser wie 6 : 3 ist. Stellen wir die Zahlen nochmal zusammen, so erhalten wir für die Verhältnisse Geschwindigkeit der Auflösung : Geschwindigkeit der Kristallisation:

für	$V_A : V_K$
Ammoniakalaun 0°	4·3 : 1
Kaliumsulfat 0°	7·7 : 1
„ 9°	10·0 : 1
Kaliumbichromat 0°	5·7 : 1

Diese Zahlen sind natürlich nur als ganz grobe Annäherung aufzufassen.

VII. Der Benetzungsvorgang.

Bei der Durchrechnung aller bisher ausgeführten Versuche zeigte es sich, dass dem normalen Kristallisationsvorgang ein anderer sehr rascher Vorgang vorausgehen müsse, den ich zunächst als Benetzungsvorgang bezeichnen will, obwohl diese Bezeichnung nicht eigentlich zutreffend ist.

Wie schon öfters erwähnt, hatte ich bei sämtlichen frühern Versuchen die Zeit $^1/_2$ Minute nach Keimzusatz als Anfangspunkt zur Be-

rechnung herbeigezogen. Der Grund lag darin, dass ich die Zeit, die für die Verteilung der Keime usw. erforderlich ist, als einigermassen in Betracht fallend ansah. Als jedoch die Resultate vom wahren Anfangswert an berechnet wurden, ergab sich das überraschende Resultat, dass in der ersten halben Minute der berechnete K-Wert durchgehends wesentlich höher war, als in den darauf folgenden Zeiten. In welchem Masse dies der Fall ist, das geht aus der nachfolgenden Zusammenstellung hervor: Tabelle 14. In dieser Tabelle ist K_A der aus dem ersten und zweiten Wert berechnete K-Wert, K_M das Konstantenmittel, wie es aus der Berechnung vom 2. Werte ab sich ergibt, also das Mittel aus den K_1 korr. der frühern Tabellen.

Tabelle 14.

Nr.	K_A	K_M	$\frac{K_A}{K_M}$
Ammoniakalaun 0°.			
2	242	168	1·44
4	301	158	1·90
5	320	171	1·93
22	419	222	1·89
23	328	215	1·53
41	234	146	1·61
Ammoniakalaun 8·5°			
28	576	296	1·95
29	587	299	1·96
Kalialaun bei 8·5°.			
17	301	117	2·57
18	517	164	3·15
Kalialaun bei 0°.			
8	223	89·7	2·46
9	195	92·2	2·12
10	254	93·2	2·67
Kaliumsulfat bei 0°.			
27	169	42·5	3·97
26	227	61·3	3·70
33	172	43·2	3·99
bei 9°.			
31	136	63·3	2·15
32	123	66·7	1·84
Kaliumbichromat bei 0°.			
35	544	103	5·28
36	429	107	4·01
38	250	94	2·65
39	226	109	2·08
Kaliumsulfat bei 0° aus Mitteilung I.			
1 Serie VIII	546	217	2·51
3 Serie VIII	580	250	2·32
4 Serie VIII	578	331	1·75

Die Werte von K_A sind korrigiert, da ja im ersten Intervall die Oberfläche kleiner ist als diejenige, auf die die Konstantenmittel bezogen sind. Wir sehen zunächst, dass der erste Wert ganz ausserhalb aller Fehlergrenzen höher ist als die Konstantenmittel; wir sehen ferner, dass das Verhältnis für wechselnde Oberflächen aber gleiche Anfangskonzentrationen ziemlich gleich bleibt (Ammoniakalaun bei 0°), und wir sehen umgekehrt, dass bei gleichbleibender Oberfläche und wechselnder Anfangskonzentration das Verhältnis sehr stark variiert

(Kaliumbichromat bei 0°); hier entsprechen den 4 Anfangskonzentrationen:

89, 107, 150, 186

die resp. Verhältnisse:

5·28, 4·01, 2·65, 2·08.

Daraus können wir eins wohl mit ziemlicher Sicherheit schliessen, nämlich, dass dieser erste Vorgang in ähnlicher Weise wie die Kristallisationsgeschwindigkeit von der Oberfläche abhängig ist, d. h. dieser proportional, und in ganz anderer Weise von der Übersättigung; es scheint, dass er überhaupt nicht von der Übersättigung abhängig ist, sondern nur von der absoluten Konzentration der Lösung. Leider sind die Zahlen infolge der Ungenauigkeit des zweiten Wertes sehr unsicher, so dass es vorläufig noch nicht möglich ist, die genauere Abhängigkeit des Vorganges von der Konzentration der Lösung und der Temperatur festzustellen, doch bezweifle ich nicht, dass dies gelingen wird, wenn darauf speziell das Augenmerk gerichtet wird.

Fragen wir uns nun nach der Art des Vorganges, so sehen wir, dass er nur während der allerersten Augenblicke stattfinden kann, denn nach der ersten $^1/_2$ Minute ist die Kristallisation bereits vollständig normal; dass wir es also hier mit einem sehr rasch sich einstellenden Gleichgewicht zu tun haben. Ich glaube nun, dass die einfachste Erklärung die ist, dass sich um den Kristall in der Lösung eine Schicht höherer Konzentration, also eine Adsorptionsschicht herausbildet. Adsorptionsgleichgewichte stellen sich ja auch im allgemeinen sehr rasch ein, wie aus den Versuchen von Freundlich[1]) u. a. hervorgeht. Dass der Vorgang mit der eigentlichen Benetzung nichts zu tun hat, zeigt der Umstand, dass auch in den Fällen, wo zu Kristallen, die mit wenig gesättigter Lösung in Berührung waren, neue übersättigte Lösung zugefügt wird, ein solcher Anfangsvorgang, wenn auch in geringerem Masse, stattfindet. So zeigt Nr. 5a ein Verhältnis 1·1, und 10a ein solches von 1·8. Die Werte sind leider sehr ungenau, da bei der Ausführung der Messungen auf diese Verhältnisse noch nicht Rücksicht genommen wurde.

Durch Benutzung der Werte von K_1 korr. können wir natürlich rechnerisch die eigentliche Anfangskonzentration zurückextrapolieren und durch Subtraktion von der tatsächlich gefundenen die adsorbierte Menge, wenn wir sie einmal als solche bezeichnen wollen, berechnen. Man erhält $a = \frac{f}{1 - Ktf}$, wo $f = a - x$ ist. Für f wurden die

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 57, 385 (1906).

Werte 2—5 der Messungen benutzt und aus den so berechneten vier a-Werten das Mittel genommen.

Für die 6 Ammoniakalaunversuche 2, 4, 5, 22, 23 und 41 erhält man so die folgenden adsorbierten Mengen:

30, 40, 41, 45, 40, 22 cg.

Für Kalialaunversuche bei 0° (Versuch 8, 9, 10):

52, 48, 65 cg

und für den Versuch mit den bereits benetzten Keimen 10[a]:

36 cg.

Für Kaliumsulfat (Versuch Nr. 26, 27, 33):

62, 34, 19 cg,

von denen jedoch der erste Wert (Nr. 26) aus den bereits S. 32 erörterten Gründen ausscheidet.

Für Kaliumsulfat bei 9° (Versuch 31, 32):

36, 24 cg.

Für Kalialaun bei 8·4° (Versuch 18, 17):

60, 63 cg.

Für Ammoniakalaun bei 8·5° (Versuch 28, 29):

56, 61 cg.

Es wurde versucht, mit diesen Zahlen Beziehungen zwischen Oberfläche, Konzentration und adsorbierter Menge festzustellen, doch sind dieselben vorläufig viel zu ungenau. Am ehesten geben uns die vier Bichromatwerte ein gutes Bild, es ist:

Nr.:	35	36	38	39
Übersättigung:	89	107·5	150	186
Konzentration:	989	1007·5	1050	1086
Adsorbierte Menge:	14·5	14·8	15	16

Verhältnis der Übersättigung	1 : 1·2 : 1·69 : 2·1
„ „ Konzentration	1 : 1·02 : 1·06 : 1·10
„ „ adsorbierten Menge	1 : 1·02 : 1·04 : 1·10

Wir sehen hieraus, dass die adsorbierten Mengen in keinerlei Beziehung zur Übersättigung stehen, dagegen der Konzentration proportional erscheinen. Man darf sich natürlich nicht durch die gute Übereinstimmung bestechen lassen, es kann dieselbe wohl zufällig sein, und auch eine andere Beziehung zur Konzentration möglich sein. Die bisher bekannten Adsorptionen zeigen ja auch nicht direkte Proportionalität zwischen Konzentration und adsorbierter Menge, sondern die letztere ist proportional der $1/p$ Potenz, wo p im allgemeinen nahe an zwei ist.

Hier kann nun auch erklärt werden, wie die Werte von K_2 korr. berechnet worden sind. Zu diesem Zweck wird aus den unter gleichen Bedingungen gefundenen Verhältnissen $\frac{K_A}{K_M}$ (vgl. Tabelle 14) das Mittel genommen; diese Verhältniszahl gibt an, um wieviel in der ersten halben Minute der Vorgang rascher verläuft, als normal. Wäre also der Vorgang normal verlaufen, so hätte er nicht $^1/_2$ Minute gebraucht, sondern $^1/_2 \frac{K_A}{K_M}$ Minute. Die Werte K_2 korr. sind also nun so berechnet, dass vom ersten Wert ab gerechnet worden ist, die Anfangszeit aber um $^1/_2 \frac{K_A}{K_M}$ zurückverlegt worden ist. Die Konstanten, die so berechnet werden, werden dann in gewöhnlicher Weise korrigiert, und zwar unter Zugrundelegung der gleichen Oberfläche, auf die die Werte von K_1 korr. bezogen sind.

Als Beispiel sei die Berechnung des Versuchs 4 (Ammoniakalaun) angeführt. Das Mittel aus den Verhältniszahlen ergibt 1·7. Wir nehmen also an, dass der erste Abstand (Übers. 302—212) nicht in 0·5, sondern in $0{\cdot}5 \times 1{\cdot}7 = 0{\cdot}85$ Minuten zurückgelegt sei, und rechnen wie gewöhnlich, indem wir zu jeder gemessenen Zeit 0·35 Minuten addieren.

VIII. Schlussbetrachtungen.

Es scheint mir zwar, dass das experimentelle Material einen bindenden Schluss über den Kristallisationsvorgang, zumal über die Ursache der zweiten Ordnung nicht zulässt, immerhin dürften einige theoretische Erwägungen am Platze sein.

Die Noyes-Nernstsche Hypothese scheint mir zunächst auf den Kristallisationsvorgang nicht anwendbar. Gegen dieselbe spricht, abgesehen von der Beziehung: Kristallisationsgeschwindigkeit proportional dem Quadrat der Übersättigung, vor allen Dingen der enorme Unterschied gegen die Auflösungsgeschwindigkeit und der im ersten Augenblick verlaufende rasche Vorgang, der auch bei bereits benetzten Keimen, wie wir gesehen haben, eintritt. Aber auch jede andere Theorie, die an der Oberfläche des Kristalls eine wenn auch noch so dünne Schicht gesättigter Lösung annimmt, stösst mit dem experimentellen Befund auf Widersprüche.

So könnten wir z. B. annehmen, dass der Vorgang durch eine Polymerisation $M_{fl} + M_{fl} = M_K$ (zwei Flüssigkeitsmoleküle gleich einem Kristallmolekül) gegeben sei. Dann wäre, wenn um den Kristall die Konzentration der Sättigung herrscht, die Konzentration von M_K dauernd

konstant, und wir hätten für die Geschwindigkeit der Kristallisation in jedem Augenblick: $v_K = K(e+u)^2 - K'e,$

wo e die Konzentration der Sättigung und u die Übersättigung bedeuten würden. Für $u = 0$ wäre auch $v = 0$, und wir würden erhalten:

$$Ke^2 = K'e \qquad Ke = K'.$$

Setzen wir das ein, so ergibt sich:

$$v_K = K(2eu + u^2).$$

Die Geschwindigkeit wäre also nicht dem Quadrat der Übersättigung, sondern diesem plus einem für die meisten Stoffe sehr bedeutenden Zusatzglied proportional. So wäre z. B. für den Alaun, der ca. 10 g in 200 ccm gelöst enthält und für eine anfängliche Übersättigung von 3 g $2eu = 60$ und u^2 nur $= 9$, und dieses Verhältnis würde mit abnehmender Übersättigung noch weit ungünstiger. Es wäre also auch in diesem Fall die Geschwindigkeit der Übersättigung sehr nahe einfach proportional. Nur für sehr schwer lösliche Stoffe könnte die Beziehung $v = Ku^2$ annähernd gelten. Ferner aber wäre die Auflösung natürlich gegeben durch:

$$v_A = K'e - K(e+u)^2$$

und würde dann: $v_A = -K(2eu + u^2).$

Wir würden also wiederum vollständig identische Lösungs- und Abscheidungsgeschwindigkeit erhalten müssen. Dies muss, wie leicht einzusehen, überhaupt stets eintreten, wenn die Konzentration der Sättigung am Kristall herrscht. Ganz anders aber gestalten sich die Auffassungen, wenn wir, wie aus meinen Versuchen mit ziemlicher Sicherheit hervorzugehen scheint, an dem Kristall nicht eine gesättigte Schicht, sondern eine Schicht höherer Konzentration annehmen.

Dann könnten zunächst folgende drei Möglichkeiten in Betracht zu ziehen sein:

1. Aus der adsorbierten Schicht wird Stoff an den Kristall abgegeben und dieser durch Zufluss aus der Lösung wieder ergänzt. Dann müsste der Vorgang: adsorbierte Schicht — Kristall der langsam verlaufende sein, denn das Adsorptionsgleichgewicht stellt sich ja sehr rasch ein.

2. Der adsorbierte Stoff hindert das Hindiffundieren aus der Lösung an den Kristall; dann wird die Geschwindigkeit durch die Dicke und Konzentration der adsorbierten Schicht und durch das Gefälle, d. h. die Übersättigung oder irgend eine Funktion derselben bedingt sein. Dann müssten wir aber annehmen, dass die Substanz in der adsorbierten Schicht die Eigenschaft hat, dass sie sich mit dem Kristall nicht ins

Gleichgewicht setzen kann, wohl aber mit der Lösung. Wir hätten dann eine Art halbdurchlässiger Wand um den Kristall, die das Hinzudiffundieren von Stoff an den Kristall teilweise hindert, nicht aber das Hinwegdiffundieren, indem sie sich in untersättigter Lösung selbst auflöst. Das würde uns auch die Unterschiede in der Kristallisations- und Lösungsgeschwindigkeit erklären.

3. wäre noch möglich, dass in der Adsorptionsschicht sich ein Vorgang abspielt, der die Moleküle erst in den Zustand bringt, in dem sie von dem Kristall angelagert werden.

Über das Für und Wider dieser drei Möglichkeiten will ich mich hier nicht einlassen; eine Entscheidung ist meines Erachtens zurzeit nicht möglich; ich hoffe, dass weitere Versuche uns der Aufklärung näher bringen werden, und beabsichtige daher, in weitem Umfang dieselben fortzusetzen.

X. Zusammenfassung.

1. Es wurde ein neuer Apparat beschrieben, der es gestattet, auch bei stärkster Rührung ziemlich genaue Leitfähigkeitsmessungen anzustellen.

2. Es wurde gefunden, dass, soweit Bestimmungen möglich waren, die Kristallisationsgeschwindigkeit aller untersuchten Stoffe dem Quadrat der Übersättigung proportional verläuft.

3. Der Temperaturkoeffizient betrug in allen untersuchten Fällen ca. 1·5—1·6 zwischen 0° und 10°.

4. Die Geschwindigkeit der Auflösung ist in allen Fällen bei gleicher Oberfläche und gleichem Gefälle bedeutend grösser als diejenige der Kristallisation.

5. An isomorphen Salzpaaren konnte gezeigt werden, dass die Geschwindigkeit verschiedener Stoffe verschieden, d. h. eine spezifische Eigenschaft derselben ist.

6. In allen Fällen geht dem eigentlichen normalen Kristallisationsvorgang ein rasch verlaufender Vorgang voraus, der in einer Verarmung der Lösung besteht, und der als Adsorptionsvorgang angesprochen wurde.

7. Die Menge, die durch den ersten Vorgang der Lösung entzogen wird, ist eine Funktion der Konzentration, und zwar dieser angenähert proportional.

8. Schliesslich wurde gezeigt, dass alle Theorien, die eine gesättigte Schicht am Kristall während der Kristallisation annehmen, mit den gefundenen Tatsachen unvereinbar sind.

Mai 1909.

Über die Dichteänderung flüssiger Systeme bei chemischen Reaktionen.

Von

A. Benrath.

(Eingegangen am 21. 6. 09.)

Da Dichtebestimmungen von Flüssigkeiten mit Hilfe der Sprengel-Ostwaldschen Pyknometer bequem und genau ausgeführt werden können, so suchte ich festzustellen, ob man aus den Dichteänderungen flüssiger Systeme die Geschwindigkeit von Reaktionen ermitteln könne, zu deren Bestimmung keine speziellen Methoden bekannt sind. Zu diesem Zwecke musste die Zulässigkeit der Methode an einer Anzahl wohlbekannter Reaktionen geprüft werden, ehe sie auf die zu untersuchende angewandt werden konnte. Zur Prüfung dienten folgende Reaktionen: Inversion des Rohrzuckers, Katalyse, Verseifung und Bildung von Estern.

Die Temperatur bei allen Versuchen betrug 25°. Als Reaktionsgefäss diente ein Erlenmeyerkolben, aus welchem das vorgewärmte Pyknometer gefüllt wurde. Nachdem dieses mit Hilfe von Filtrierpapier bis zur Marke entleert war, wurde bei der Untersuchung der Zuckerinversion der Winkel abgelesen, bei den andern Bestimmungen die Titration ausgeführt. Dann wurde das Pyknometer gewogen und von neuem gefüllt. Bei den vorliegenden Versuchen wurde ein Pyknometer verwandt, das etwa 10 ccm fasste.

Inversion des Rohrzuckers.

Eine bestimmte Menge Rohrzucker wurde in Wasser aufgelöst, die Lösung auf 100 ccm aufgefüllt und dann mit 100 ccm Normalsalzsäure versetzt. Nachdem die Lösung die Temperatur des Thermostaten angenommen hatte, wurde sie in der oben angegebenen Weise in bestimmten Intervallen untersucht. In folgenden Tabellen bedeuten die Zahlen der ersten Kolumne die am Halbschattenapparat abgelesenen Winkel, die der zweiten, mit Δ bezeichneten, die Änderung dieser Winkel, die der dritten die Dichte der Lösung, die der vierten, mit δ bezeichneten, die Änderung der Dichte, und die der letzten das Ver-

hältnis von Dichteänderung zur Änderung des Winkels multipliziert mit 10^5.

I. 20 g Rohrzucker.

Winkel	Δ	Dichte	δ	$\frac{\delta}{\Delta} \cdot 10^5$
189·75	—	1·04401	—	—
187·63	2·12	1·04424	0·00023	10·85
186·24	3·51	1·04438	0·00037	10·54
184·85	4·90	1·04452	0·00051	10·43
182·43	7·32	1·04480	0·00079	10·79
179·00	10·75	1·04521	0·00120	11·16
175·60	14·10	1·04555	0.00154	10·92
			Mittel	10·78 ± 0·11

II. 25 g Rohrzucker.

Winkel	Δ	Dichte	δ	$\frac{\delta}{\Delta} \cdot 10^5$
194·10	—	1·05759	—	—
190·97	3·13	1·05793	0·00034	10·85
188·68	5·42	1·05819	0·00060	11·07
182·95	11·15	1·05884	0·00125	11·21
179·50	14·60	1·05915	0·00156	10·68
174·38	19·72	1·05979	0·00220	11·16
			Mittel	11·02 ± 0·03

III. 50 g Rohrzucker.

Winkel	Δ	Dichte	δ	$\frac{\delta}{\Delta} \cdot 10^5$
210·35	—	1·10395	—	—
204·82	5·53	1·10452	0·00057	10·31
201·23	9·12	1·10494	0·00099	10·85
197·18	13·17	1·10539	0·00144	10·91
193·45	16·90	1·10575	0·00180	10·65
190·40	19·95	1·10616	0 00221	11·08
187·60	22·75	1·10656	0·00261	11·47
185·20	25·15	1·10665	0·00270	10·74
183·23	27·12	1·10688	0·00293	10·81
169·67	40·68	1·10845	0·00450	11·07
			Mittel	11·00 ± 0·12

Die Dichte der Lösung ändert sich also proportional der Menge invertierten Rohrzuckers. Der mittlere Versuchsfehler beträgt 2 — 3%. Eine Abhängigkeit des Verhältnisses $\frac{\delta}{\Delta}$ von der Konzentration des Rohrzuckers ist nicht nachweisbar.

Katalyse von Estern.

a. Methylacetat.

Mit 100 ccm Normalsalzsäure wurden wechselnde Mengen Methylacetat vermischt und die Abhängigkeit der Volumenänderung der Lösung von der Menge verseiften Esters bei 25° untersucht. Jedesmal, wenn das

Pyknometer bis zur Marke gefüllt war, wurden 2 ccm der Lösung mit $^1/_{10}$-norm. Natronlauge titriert. In folgenden Tabellen bedeuten die Zahlen der ersten Kolumne die Menge der verbrauchten Lauge in Kubikzentimetern, die der zweiten die Differenzen dieser Werte. Die Bedeutung der andern Zahlenreihen ist dieselbe wie in den vorigen Tabellen.

I. 5 ccm Methylacetat.

Verbr. *NaOH*	Δ	Dichte	δ	$\frac{\delta}{\Delta} \cdot 10^5$
19·8	—	1·01679	—	—
22·8	3·0	1·01685	0·00006	2·00
26·1	6·3	1·01692	0·00013	2·06
28·7	8·9	1·01698	0·00019	2·13
29·6	9·8	1·01700	0·00021	2·14
			Mittel	2·11

II. 10 ccm Methylacetat.

Verbr. *NaOH*	Δ	Dichte	δ	$\frac{\delta}{\Delta} \cdot 10^5$
20·0	—	1·01699	—	—
25·0	5	1·01710	0·00011	2·20
27·9	7·9	1·01716	0·00017	2·15
35·0	15·0	1·01732	0·00033	2·20
37·0	17·6	1·01738	0·00039	2·22
			Mittel	2·19

III. 15 ccm Methylacetat.

Verbr. *NaOH*	Δ	Dichte	δ	$\frac{\delta}{\Delta} \cdot 10^5$
22·1	—	1·01684	—	—
25·6	3·5	1·01693	0·00009	2·43
32·2	10·1	1·01709	0·00025	2·46
34·5	12·4	1·01716	0·00032	2·58
41·0	18·9	1·01731	0·00053	2·52
43·1	21·0	1·01737	0·00047	2·48
44·3	22·2	1·01741	0·00057	2·57
			Mittel	2·53

IV. 20 ccm Methylacetat.

Verbr. *NaOH*	Δ	Dichte	δ	$\frac{\delta}{\Delta} \cdot 10^5$
21	—	1·01674	—	—
24·5	3·5	1·01685	0·00011	3·14
28·9	7·9	1·01698	0·00024	3·04
32·7	11·7	1·01708	0·00034	2·91
36·3	15·3	1·01719	0·00045	2·94
43·8	23·6	1·01741	0·00067	2·88
			Mittel	2·92

V. 25 ccm Methylacetat.

Verbr. *NaOH*	Δ	Dichte	δ	$\frac{\delta}{\Delta} \cdot 10^5$
22·0	—	1·01553	—	—
29·3	7·3	1·01579	0·00026	3·56
35·3	13·3	1·01605	0·00052	3·91
46·5	24·5	1·01647	0·00094	3·83
49·4	27·4	1·01658	0·00105	3·83
51·5	29·5	1·01664	0·00111	3·76
53·4	31·4	1·01671	0·00118	3·76
			Mittel	3·78

VI. 30 ccm Methylacetat.

Verbr. *NaOH*	Δ	Dichte	δ	$\frac{\delta}{\Delta} \cdot 10^5$
17·4	—	1·01427	—	—
22·1	4·7	1·01449	0·00022	4·68
26·1	8·7	1·01469	0·00042	4·82
35·5	18·1	1·01515	0·00088	4·81
39·9	22·5	1·01534	0·00107	4·75
45·2	27·8	1·01550	0·00123	4·42
57·3	39·9	1·01608	0·00181	4·54
			Mittel	4·66

Bei jeder Versuchsreihe ist die Proportionalität zwischen Änderung des Gehaltes an Ester und Änderung der Dichte deutlich ersichtlich. Vergleicht man die einzelnen Versuchsreihen miteinander, so erkennt man, dass die Vermehrung der Dichte, die durch Katalyse einer bestimmten Menge Ester hervorgerufen wird, um so bedeutender ist, je grösser die Anfangskonzentration des Esters war.

b. Äthylacetat.

Da Äthylacetat in Wasser nur wenig löslich ist, so wurden die Verseifungsversuche in verdünnt-alkoholischer Lösung angestellt.

I. 100 ccm $^1/_1$-norm. *HCl*, 40 g Alkohol, 25 g Essigester, 5 g Wasser.

Verbr. *NaOH*	Δ	Dichte	δ	$\frac{\delta}{\Delta} \cdot 10^5$
12·7	—	0·96142	—	—
15·1	2·4	0·96174	0·00032	13·3
18·8	6·1	0·96224	0·00082	13·4
24·4	11·7	0·96303	0·00161	13·7
25·2	12·5	0·96312	0·00170	13·5
27·8	15·1	0·96349	0·00207	13·7
29·0	16·3	0·96364	0·00222	13·6
29·9	17·2	0·96376	0·00234	13·6
			Mittel	13·6 ± 0·1

II. 100 ccm $^1/_1$-norm. *HCl*, 30 g Alkohol, 20 g Essigester, 4 g Wasser.

Verbr. *NaOH*	Δ	Dichte	δ	$\frac{\delta}{\Delta} \cdot 10^5$
14·4	—	0·97229	—	—
16·8	2·4	0·97263	0·00034	14·1
19·0	4·6	0·97293	0·00064	13·9
24·1	9·7	0·97363	0·00134	13·8
26·1	11·7	0·97390	0·00161	13·7
27·2	12·8	0·97405	0·00176	13·7
30·5	16·1	0·97451	0·00222	13·7
31·0	16·6	0·97455	0·00226	13·6
			Mittel	13·8 ± 0·1

Esterbildung in wässeriger Lösung.

I. 100 ccm $^1/_1$-norm. HCl, 53 g Alkohol, 17 g Eisessig.

Verbr. $NaON$	Δ	Dichte	δ	$\frac{\delta}{\Delta} \cdot 10^5$
42·4	—	0·96579	—	—
41	1·4	0·96566	0·00013	9·29
39·2	3·2	0·96549	0·00030	9·38
38·2	4·2	0·96532	0·00040	9·52
36·7	5·7	0·96527	0·00052	9·12
34·6	7·8	0·96507	0·00072	9·10
34·1	8·3	0·96498	0·00081	9·76
32·4	10·0	0·96481	0·00098	9·80
31·0	11·4	0·96474	0·00105	9·21
			Mittel	9·38

II. 100 ccm $^1/_1$-norm. HCl, 40·4 g Alkohol, 13·64 g Eisessig.

Verbr. $NaON$	Δ	Dichte	δ	$\frac{\delta}{\Delta} \cdot 10^5$
38·3	—	0·97576	—	—
37·4	0·9	0·97568	0·00008	8·89
35·5	2·8	0·97550	0·00026	9·28
34·5	3·8	0·97541	0·00035	9·21
32·9	5·4	0·97526	0·00050	9·26
32·1	6·2	0·97520	0·00056	9·03
31·2	7·1	0·97509	0·00067	9·32
			Mittel	9·16

Das Verhältnis von Dichteänderung zur Änderung der Konzentration des Esters scheint also bei der Esterbildung (9·38 und 9·16) kleiner zu sein als bei der Verseifung (13·6 und 13·8) unter Konzentrationsbedingungen, die zu demselben Gleichgewichtszustande führen müssten. Dieser Unterschied rührt daher, dass bei dem Versuch gewöhnlicher käuflicher Eisessig und käuflicher Ester verwandt wurde. Um zu prüfen, ob bei Anwendung reiner Materialien eine Übereinstimmung der Konstanten erreicht wird, wurde ein Versuch mit reinem Eisessig, reinem Methylalkohol und aus diesen hergestelltem Ester angestellt. Damit sich eine möglichst grosse Menge Ester bilden konnte, wurde Methylalkohol im Überschuss zugegeben.

100 ccm $^1/_1$-norm. HCl, 15 g Eisessig, 30 g Methylalkohol.

Verbr. $NaOH$	Δ	Dichte	δ	$\frac{\delta}{\Delta} \cdot 10^5$
43·5	—	0·97177	—	—
38·4	5·1	0·97160	0·00017	3·33
36·0	7·5	0·97151	0·00026	3·45
33·8	9·7	0·97145	0·00032	3·60
31·4	12·1	0·97136	0·00041	3·38
			Mittel	3·44

100 ccm $^1/_1$-norm. *HCl*, 18 g Methylacetat, 22 g Methylalkohol, 4 g Wasser.

Verbr. *NaOH*	Δ	Dichte	δ	$\frac{\delta}{\Delta} \cdot 10^5$
14·4	—	0·97111	—	—
17·5	3·1	0·97122	0·00011	3·54
21·3	6·9	0·97134	0·00023	3·33
22·9	8·5	0·97139	0·00028	3·30
27·8	13·4	0·97152	0·00041	3·14
			Mittel	3·33

Die Abweichung 0·11, welche die Mittelwerte der Konstantenreihen voneinander aufweisen, überschreiten die Versuchsfehler nicht, deren Mittelwert für die erste Reihe $\pm$ 0·10, für die zweite $\pm$ 0·14 beträgt.

Esterbildung in alkoholischer Lösung.

Bei der Veresterung von Säuren in alkoholischer Lösung tritt Kontraktion des Systems ein. Da nun bei zweibasischen Säuren zuerst der saure, dann der neutrale Ester gebildet wird, so kann man vermuten, dass bei der ersten Hälfte der Reaktion die Dichteänderung andere Werte aufweist als bei der zweiten. Bei der Veresterung der Weinsäure ist die Kontraktion so gering, dass sie keine sichern Schlüsse zulässt.

100 ccm $^1/_2$-norm. *HCl*—Alkohol, 7·5 g Weinsäure.

Verbr. *NaOH*	Δ	Dichte	δ
22·3	—	0·84659	—
20·6	1·7	0·84660	0·00001
19·4	2·9	0·84660	0·00001
18	4·3	0·84659	0·00000
16·6	5·7	0·84662	0·00003
13·4	8·9	0·84663	0·00004
10·0	12·3	0·84665	0·00005

Verestert man dagegen Bernsteinsäure, so erkennt man beim Beginn der Reaktion eine schwache Kontraktion, die rasch wächst und sich gegen Ende der Veresterung nahezu der Menge des sich bildenden Esters proportional ändert. Man sieht daraus, dass die Umwandlung der Säure in sauren Ester mit geringer, die des sauren in neutralen Ester mit stärkerer Kontraktion verbunden ist.

100 ccm 0·1-norm. *HCl*—Alkohol, 5·9 g Bernsteinsäure.

Verbr. *NaOH*	Δ	Dichte	δ	$\frac{\delta}{\Delta} \cdot 15^5$
19·9	—	0·81986	—	—
18·8	1·1	0·81986	0·00000	0·00

Verb. *NaOH*	$\varDelta$	Dichte	δ	$\frac{\delta}{\varDelta} \cdot 10^5$
16·4	3·5	0·81987	0·00001	0·29
14·7	5·2	0·81989	0·00002	0·57
12·3	7·6	0·81994	0·00008	1·05
10·0	9·9	0·81999	0·00013	1·31
9·3	10·6	0·82000	0·00014	1·32
7·8	12·1	0·82003	0·00017	1·40
3·5	16·4	0·82010	0·00024	1·46

Verseifung von Estern mittels Alkali.

In wässeriger Lösung geht die Verseifung von Estern mittels Alkali bei Konzentrationen, die eine deutliche Volumenänderung erkennen lassen, zu rasch zur Messung vor sich. Messbar dagegen ist das Verhältnis von Dichteänderung zur Änderung der Konzentration des Esters bei der Verseifung in alkoholischer Lösung. Da Natriumacetat in Äthylalkohol nur wenig löslich ist, so wird das System Essigester—Natriumhydroxyd—Äthylalkohol bald inhomogen, also zur Untersuchung ungeeignet. In Methylalkohol aber ist Natriumacetat reichlich löslich, so dass man den Fortgang der Verseifung in diesem Lösungsmittel bequem verfolgen kann.

Das Reaktionsgemisch wurde in der Art hergestellt, dass einander äquivalente Menge Natrium und Wasser in absolutem Methylalkohol aufgelöst wurden, und diese Lösung mit Methylacetat versetzt wurde.

I. 1·2 g Natrium, 100 g Methylalkohol, 1 g Wasser, 3·7 g Methylacetat.

Verbr. Säure	$\varDelta$	Dichte	δ	$\frac{\delta}{\varDelta} \cdot 10^5$
8·2	—	0·83524	—	—
7·3	0·9	0·83480	0·00044	48·9
6·1	2·1	0·83424	0·00100	47·6
5·7	2·5	0·83409	0·00115	46·0
4·7	3·5	0·83364	0·00160	45·7
3·5	4·7	0·83315	0·00209	44·5
2·6	5·6	0·83282	0·00242	43·2
1·7	6·5	0·83244	0·00280	43·0

II. 1·8 g Natrium, 100 g Methylalkohol, 1·8 g Wasser, 6 g Methylacetat.

Verbr. Säure	$\varDelta$	Dichte	δ	$\frac{\delta}{\varDelta} \cdot 10^5$
9·0	—	0·84406	—	—
7·4	1·6	0·84320	0·00086	53·7
6·1	2·9	0·84256	0·00150	51·7
5·2	3·8	0·84210	0·00196	51·6
4·4	4·6	0·84174	0·00232	50·5
3·4	5·6	0·84123	0·00283	50·5
3·1	5·9	0·84109	0·00297	50·3
1·9	7·1	0·84048	0·00358	50·4

Als Grund für den „Gang“ der Konstanten ist wohl Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft anzusehen.

Die oben angeführten Beispiele genügen wohl zu zeigen, dass die Dichteänderung eines Systems der Konzentrationsänderung der reagierenden Stoffe proportional verläuft. Man kann also aus der Änderung der Dichte eines Systems die Geschwindigkeit einer Reaktion, die sich in demselben abspielt, berechnen. Natürlich wird man diese Methode nur dann anwenden, wenn keine bequemer ausführbare zur Hand ist. Das ist z. B. der Fall bei der Anlagerung von Wasser und von Alkoholen an Essigsäureanhydrid in Eisessiglösung, Reaktionen, deren Verlauf durch Titration gar nicht, durch andere Messungen nur mühsam verfolgt werden kann.

In folgenden Tabellen stellen die Zahlen der ersten Kolumne die Reaktionszeiten in Minuten, die der letzten die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen erster Ordnung dar: $K = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \cdot 10^5$. Dabei ist $a = d_\infty - d_0$ und $x = d_\infty - d_t$, wenn d_∞ die Dichte des Systems nach Beendigung der Reaktion, d_0 zu Beginn derselben und d_t nach Ablauf der Zeit t vorstellt.

I. 100 g Eisessig, 34 g Anhydrid, 6 g Wasser.

t	Dichte	K
0	1·06246	—
34	1·06194	18·2
60	1·06156	18·2
81	1·06127	18·1
112	1·06095	18·1
234	1·05950	17·7
314	1·05886	18·2
404	1·05797	17·9
455	1·05756	18·1
∞	1·05373	—
	Mittel	18·1

II. 100 g Eisessig, 20 g Anhydrid, 10 g Methylalkohol.

t	Dichte	K
0	1·04322	—
30	1·04282	26·0
59	1·04245	26·5
92	1·04219	26·0
117	1·04184	25·8
145	1·04158	25·6
260	1·04069	25·0
319	1·04037	25·0
416	1·03982	25·0
552	1·03917	26·0
∞	1·03791	—
	Mittel	25·7

III. 100 g Eisessig, 25 g Anhydrid, 12 g Äthylalkohol.

t	Dichte	K
0	1·03000	—
31	1·02969	18·9
61	1·02940	19·2
93	1·02914	18·6
120	1·02891	18·7

t	Dichte	K
158	1·02859	19·0
275	1·02780	18·9
338	1·02745	18·8
405	1·02710	18·9
∞	1·02457	—
	Mittel	18·9

Diese Anlagerungen verlaufen demnach als Reaktionen erster Ordnung, wahrscheinlich nach den Gleichungen:

$$(CH_3CO)_2O + H_2O = (CH_3CO_2H)_2$$

und:

$$(CH_3CO)_2O + C_2H_5OH = \begin{pmatrix} CH_3CO_2C_2H_5 \\ CH_3CO_2H \end{pmatrix}.$$

Aus den oben angeführten Beispielen ergibt sich die Gesetzmässigkeit, dass die Dichte eines Systems während der Reaktion zunimmt, wenn die Anzahl der aufgelösten Moleküle vermehrt wird, wenn also der innere Druck[1]) steigt, und umgekehrt. Die Anzahl der aufgelösten Moleküle nimmt zu bei der Inversion des Rohrzuckers ($C_{12}H_{22}O_{11} \rightarrow 2C_6H_{12}O_6$) der Katalyse von Estern in wässeriger Lösung ($CH_3CO_2CH_3 \rightarrow CH_3CO_2H + CH_3OH$), der Bildung von Estern in alkoholischer Lösung ($CH_3CO_2H \rightarrow CH_3CO_2CH_3 + H_2O$), der Anlagerung von Wasser und von Alkohol an Essigsäureanhydrid in wässeriger oder alkoholischer Lösung ($(CH_3CO)_2O \rightarrow 2CH_3CO_2H$ und $(CH_3CO)_2O \rightarrow CH_3CO_2CH_3 + CH_3CO_2H$), die Dichte der Lösungen nimmt während der Reaktion zu. Die Anzahl der aufgelösten Moleküle verringert sich bei der Bildung von Estern in wässeriger Lösung ($CH_3CO_2H + CH_3OH \rightarrow CH_3CO_2CH_3$), der Verseifung von Estern in alkoholischer Lösung ($CH_3CO_2CH_3 + NaOH \rightarrow CH_3CO_2Na$), der Anlagerung von Wasser und von Alkohol an Essigsäureanhydrid in Eisessiglösung ($(CH_3CO)_2O + H_2O \rightarrow$ Eisessig und $(CH_3CO)_2O + CH_3OH \rightarrow CH_3CO_2CH_3$ oder $\begin{bmatrix} CH_3CO_2CH_3 \\ CH_3CO_2H \end{bmatrix}$) die Dichte dieser Lösungen nimmt während der Reaktion ab. Bei der Verseifung von Estern in wässeriger Lösung ($CH_3CO_2CH_3 + NaOH = CH_3CO_2Na + CH_3OH$) bleibt die Anzahl der aufgelösten Moleküle unverändert; da aber Natriumhydroxyd in wässeriger Lösung stark hydratisiert ist, Natriumacetat aber nur in geringem Masse, so wird während der Reaktion die Menge des Lösungsmittels vergrössert, der innere Druck nimmt also ab; damit im Einklang steht die Dilatation während der Reaktion.

---

[1]) Vgl. Tammann: Über die Beziehungen zwischen den innern Kräften und Eigenschaften der Lösungen. Hamburg und Leipzig 1907, S. 103.

Es liegt auf der Hand, dass Vorgänge, welche das Volumen eines Systems verringern, Reaktionen, die unter Kontraktion vor sich gehen, beschleunigen, solche, bei denen Dilatation auftritt, verlangsamen. Solche Vorgänge sind Erhöhung des äussern Druckes und die dieser analog wirkende Auflösung indifferenter Neutralsalze[1]).

Tatsächlich wird die Katalyse von Estern durch Erhöhung des äussern Druckes beschleunigt[2]), während die Inversion des Rohrzuckers[3]), um geringe Beträge verlangsamt zu werden scheint. Da aber die Verlangsamung sehr gering, die Versuchsfehler im Vergleich damit sehr bedeutend sind, so ist die Frage experimentell noch nicht endgültig entschieden.

Durch Hinzufügen von Neutralsalzen zu dem System werden beschleunigt: Inversion des Rohrzuckers[4]), Katalyse von Estern[5]), verlangsamt: Verseifung von Estern in wässeriger Lösung[6]). Ob auch die Bildung von Estern in wässeriger Lösung verlangsamt wird, ist noch nicht einwandfrei festgestellt, da bei den bisher angestellten Versuchen die gefundene Änderung der Geschwindigkeitskonstanten innerhalb der Fehlergrenzen liegt. Es sind aber Versuche im Gange, die diese Frage endgültig lösen sollen.

Armstrong und Caldwell[7]) sehen als eigentlichen Grund für die Beschleunigung dieser Reaktionen Hydratbildung der Salze an, und sie berechnen die Zusammensetzung der einzelnen Salzhydrate unter der Voraussetzung, dass das Hydratwasser der Verseifungsreaktion entzogen ist. Die Menge des verfügbaren Wassers würde dann verringert, die Konzentration der aufgelösten Stoffe und die des Katalysators also in bezug auf das reaktionsfähige Wasser erhöht werden. Die Annahme einer solchen Hydratisierung erklärt die Tatsachen gut. Es fragt sich nur, ob man sich unter Hydraten in wässeriger Lösung solch starre chemische Individuen vorstellen darf, da wenigstens ebensoviele Gründe für wie gegen diese Annahme sprechen.

---

[1]) Tammann, Loc. cit. S. 2.

[2]) Rothmund, Zeitschr. f. physik. Chemie **20**, 173 ff. (1896).

[3]) Rothmund, Ibid. S. 170. Röntgen, Wied. Ann. **45**, 98 (1892).

[4]) Löwenthal und Lenssen, Journ. pr. Chemie **85**, 321 (1862). Spohr, Ibid. **32**, 32 (1885), **33**, 265 (1886). Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 194 (1888). Euler, Zeitschr. f. physik. Chemie **32**, 348 (1900).

[5]) Trey, Journ. pr. Chemie **34**, 353 (1886).

[6]) Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 110 (1887). Euler, Zeitschr. f. physik. Chemie **32**, 357 (1900).

[7]) Proc. Roy. Soc., London **79**, Serie A 564 (1907). Ibid. **78**, Serie A 272 (1906).

Zusammenfassung.

I. Die Änderung der Dichte eines Systems verläuft der Konzentrationsänderung der reagierenden Stoffe proportional.

II. Je nachdem die Anzahl der aufgelösten Moleküle sich verringert oder vermehrt, geht eine Reaktion unter Dilatation oder Kontraktion vor sich.

III. Vergrösserung des äussern Druckes und Auflösung indifferenter Stoffe, die den innern Druck vergrössern, beschleunigen Reaktionen, die unter Kontraktion, und verlangsamen solche, die unter Dilatation verlaufen.

Königsberg i. Pr., Chemisches Laboratorium der Universität.

Bücherschau.

Geschichte der Erde und des Lebens von J. Walther. 570 S. Leipzig, Veit & Comp., 1908. Preis M. 14.—.

Dieses Werk gehört zu den nicht sehr zahlreichen naturwissenschaftlichen Schriften, die sich zwar an einen weitern Leserkreis wenden, dabei aber durchaus nicht auf wissenschaftliche Haltung verzichten. Dem Verfasser steht eine flüssige und anregende, ja anschauliche Schreibweise zu Gebote, die sich in sehr glücklicher Weise vom „blühenden" oder „schönen" Stil freihält und aus der lebhaften Empfindung des eigenen sachlichen Interesses auch den Leser zu fesseln und einzunehmen vermag. Der Inhalt wird durch das nachfolgende Verzeichnis angedeutet:

Die Eigenschaften der Erde; die geologischen Kräfte; die Stellung der Erde im Sonnensystem; die Bildung des Mondes und die Meteoriten; Bildung und Veränderung der Erdrinde; das Weltmeer, das organische Leben; Atmosphäre und Klima; die eruptiven Vorgänge in der Tiefe; der Vulkanismus; Dokumente der Erdgeschichte; die geologische Zeitrechnung; untere Grenze der Fossilführung; die Spuren der algonkischen Zeit; kambrische Zeit; Aufblühen der Tierstämme im Silur; das alte rote Nordland; das Devonmeer; das Productusmeer; Entfaltung der Erdrinde und Steinkohlenbildung; das Gondwanaland; das Triasmeer; Kampf der nordischen Wüste mit dem Triasmeer; das Jurameer; Entwicklung der Reptilien in Nordamerika; die Kreidezeit und das grosse Sterben; die Tertiärzeit; die diluviale Schneezeit; der vorgeschichtliche Mensch; der Gang der Erdgeschichte.

Es handelt sich also wesentlich um geologische Darstellungen; aber mit einer Perspektive, die etwa Humboldts Kosmos entspricht, nur gleichseitig nüchterner und lebendiger. Der allgemeine Standpunkt ist durchaus anzuerkennen, da der Verfasser nicht unterlässt, zu betonen, dass die Rückwärtsextrapolationen der Erdgeschichte um so unsicherer werden, je weiter sie zurückgreifen.

Bezüglich der Einzelheiten hat der Berichterstatter, soweit er fachkundig ist, nichts zu erinnern gefunden. Stilistisch wäre bei einer spätern Auflage etwa die „kugelförmige Ebene" auf S. 41 zu beseitigen. In dem Kapitel über die Entstehung des Lebens verdient der Umstand, dass die Sonnenenergie sich periodisch nach Tag und Jahr ändert, als Erklärung für die Tatsache, dass sich das Leben chemisch und nicht auf Grund einer andern Energieart organisieren musste, besondere Erwähnung. Überhaupt gewähren energetische Betrachtungen einen tiefern Einblick in die Notwendigkeiten der Vergangenheit, als irgendwelche andere Grundlagen, wie das ihrer Begründung auf die allgemeinsten unter den bekannten Naturgesetzen entspricht.

In Summa liegt also ein höchst lesenswerter Beitrag zur naturwissenschaftlichen Literatur vor, der es durchaus verdient, eine sehr weite Verbreitung in geistig belebten Kreisen zu gewinnen. Vergleicht man die Bestimmtheit und Klarheit solcher Betrachtungen mit den unerträglichen Verschwommenheiten ästhetischer Literatur, so zweifelt man keinen Augenblick mehr, auf welcher Seite die Kultur im eigentlichen Sinne zu suchen und zu finden ist. *W. O.*

Piezochemische Studien. III.

Von

Ernst Cohen und L. R. Sinnige.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 13. 6. 09.)

A. Der Einfluss des Druckes auf die E. K. des Westonschen Normalelementes.

1. Die in unsern vorangehenden Untersuchungen[1]) gesammelten Erfahrungen setzen uns in den Stand, auch in kompliziertern Fällen den Einfluss des Druckes auf die E. K. reversibler Umwandlungen zu ermitteln und die Gleichung:

$$E_\pi - E_0 = \pi(v_1 - v_2)$$

auf ihre Richtigkeit experimentell zu prüfen.

In erster Linie wollen wir uns dem Westonschen Normalelement zuwenden, dessen Mechanismus durch die Untersuchungen des einen von uns[2]) bereits vor mehrern Jahren klargelegt wurde.

Dass die seinerzeit gegebene Theorie des Reaktionsmechanismus den Tatsachen entspricht, dürfte einleuchten, wenn man überlegt, dass die chemische Energie des Westonschen Elementes bei 18° sich nach der Theorie zu **47286** Grammkalorien berechnet, während die direkten elektrischen Messungen auf den Wert **47420** führen[3]).

A. Bestimmung von $v_1 - v_2$ der Westonschen Kette.

2. Um diesen Wert (bei 25°) zu ermitteln, haben wir uns in erster Linie die Frage vorzulegen: welches Volumen (v_1) nimmt ein Grammäquivalent der in der Kette vorhandenen Stoffe ein, zweitens aber, welches ist dieses Volumen (v_2), wenn 96540 Coulombs durch die Kette geflossen sind.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **67**, 1 (1909) und **67**, 432 (1909).

[2]) Ernst Cohen, Zeitschr. f. physik. Chem. **34**, 612 (1900).

[3]) Vgl. auch Lehfeldt, Zeitschr. f. physik. Chem. **43**, 745 (1903).

Geht diese Elektrizitätsmenge durch das Element, so spielen sich folgende Vorgänge ab:

1. Dem Kadmiumamalgam (12·5 Gew.-Proz.) wird ein Grammäquivalent *Cd* entzogen.
2. Dieses Grammäquivalent *Cd* geht in Lösung und verbindet sich mit der erforderlichen Menge SO_4-Ionen zu $CdSO_4$.
3. Dieses Grammäquivalent $CdSO_4$ hydratisiert sich zu $CdSO_4 . 8/3 H_2O$ auf Kosten einer entsprechenden Menge Wasser, die es der in bezug auf $CdSO_4 . 8/3 H_2O$ gesättigten Lösung entzieht; eine genau berechenbare Menge festes $CdSO_4 . 8/3 H_2O$ fällt infolgedessen zu Boden.
4. Ein Grammäquivalent Merkurosulfat zersetzt sich.
5. Es bildet sich ein Grammäquivalent Quecksilber.

Die Gesamtvolumenänderung, die beim Durchgang von 96540 Coulombs eintritt, ist gleich der algebraischen Summe der Volumenänderungen, die die obengenannten Umwandlungen begleiten.

Betrachten wir nun diese Volumenänderungen näher, so ergibt sich folgendes:

Ad 1. Die diesem Vorgange entsprechende Volumenänderung wurde in unserer ersten Abhandlung ausführlich studiert. Es ist ja die Änderung im Volumen, die beim Durchgang von 96540 Coulombs in der Kette *Cd*—Kadmiumsulfatlösung—*Cd*-Amalgam 12·5 Gew.-Proz. eintritt, gleich der Volumenänderung, die das System erleidet, wenn 1 Grammäquivalent Kadmium sich in einer unbegrenzten (bzw. begrenzten, vgl. Seite 22 ff. der ersten Abhandlung) Menge eines 12·5 Gew.-Proz. Kadmiumamalgam auflöst, eine Grösse also, die bis auf das Vorzeichen den von uns gesuchten Wert darstellt.

Ad 2. Das Verschwinden eines Grammäquivalentes metallischen Kadmiums entspricht einer Volumenänderung, die sich aus dem Äquivalentgewicht und dem spezifischen Gewicht berechnen lässt. Da nun letzteres sowohl eine Funktion ist der Temperatur wie des Druckes, so müsste man prinzipiell das spezifische Gewicht des Kadmiums bei denselben Drucken ermitteln, bei welchen die E. K. der Kette gemessen wird.

Nun ergibt sich aber aus den Messungen von Th. W. Richards und Stull[1]), dass die Kompressibilität des Kadmiums eine äusserst geringe ist ($\beta = 1·9 . 10^{-6}$ bei 20·0°). Wir haben deshalb nur bei 1 Atm. Druck das spez. Gewicht des Kadmiums bestimmt. (Vgl. S. 516 ff.)

---

[1]) Vgl. Fussnote 2 auf S. 46 unserer ersten Abhandlung.

Ad 3. Die Wasserentziehung, von der hier die Rede ist, verläuft nach dem Schema[1]):

$$CdSO_4 + \frac{8/3}{A - 8/3}(CdSO_4 . AH_2O) = \frac{A}{A - 8/3} CdSO_4 . 8/3\, H_2O.$$

Hierin ist A die Anzahl Mole Wasser, die sich unter den obwaltenden Temperatur- und Druckverhältnissen in der gesättigten Lösung von $CdSO_4 . 8/3\, H_2O$ neben einem Mol $CdSO_4$ befindet.

Da die Lösung aber in bezug auf $CdSO_4 . 8/3\, H_2O$ gesättigt ist, wird diese Wasserentziehung zur Folge haben, dass sich eine Quantität $\frac{A}{A - 8/3} CdSO_4 . 8/3\, H_2O$ zu Boden setzt.

Um nun die Volumenänderung, die diesen Vorgang begleitet, zu ermitteln, muss zunächst der Wert von A bestimmt werden. Arbeitet die Kette bei gewöhnlichem Drucke, so findet man A mittels einer einfachen Löslichkeitsbestimmung bei der betreffenden Temperatur. In unserem Falle aber ist A bei den verschiedenen Drucken zu bestimmen, bei denen die E. K. des Elementes ermittelt wurde, da bekanntlich die Löslichkeit, somit auch A, eine Druckfunktion ist.

Im Zusammenhang mit dieser Frage haben wir zunächst ein Verfahren ausgearbeitet, um auch bei hohen Drucken exakte Löslichkeitsbestimmungen auszuführen. Dieses Verfahren und die damit erhaltenen Ergebnisse wurden in unserer zweiten Abhandlung ausführlich beschrieben.

Ad 4 und 5. Die Berechnung der diesen Vorgängen entsprechenden Volumenänderungen lässt sich in der unter 2 besprochenen Weise ausführen.

1. Volumenänderung beim Entziehen eines Grammäquivalentes Kadmium aus einem Kadmiumamalgam von 12·5 Gew.-Proz.

3. Diesen Wert haben wir in unserer ersten Abhandlung nach zwei verschiedenen Methoden zu 1·658, bzw. 1·654 bestimmt, im Mittel also **1·656** ccm, d. h. dass, falls wir bei 25·0° einer unbegrenzten Menge des 12·5 Gew.-Proz. Kadmiumamalgams ein Grammäquivalent Kadmium entziehen, eine Volumenzunahme von 1·656 ccm eintritt.

---

[1]) Vgl. Ernst Cohen, Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 62 (1900).

2. Volumenänderung, die das Verschwinden eines Grammäquivalentes Kadmium begleitet.

4. Es gilt hier das Verhältnis $\frac{\text{Äquivalentgewicht}}{\text{Spez. Gew. bei } 25{\cdot}0^0}$ zu ermitteln.

Da nun im allgemeinen die Bestimmungen des spez. Gew. der Stoffe, die in der vorliegenden Untersuchung eine Rolle spielen, insofern sie in der Literatur aufgeführt sind, mit nicht scharf definiertem Material ausgeführt wurden und ausserdem bei beliebigen Temperaturen, haben wir alle Bestimmungen selbst wiederholt. Dabei wurde stets aufs sorgfältigste auf die richtige Zusammensetzung der benutzten Stoffe, sowie auf genaues Einhalten der Temperatur (25·0°) geachtet.

5. Da in der Westonschen Kette elektrolytisches Kadmium eine Rolle spielt, so hätte es auf der Hand gelegen, das spez. Gew. dieses Materials zu ermitteln.

Wir haben hiervon absehen zu müssen geglaubt, da ein derartiges Präparat stets Einschlüsse des Mediums enthält, in dem es sich gebildet hat. Dieselben lassen sich nur durch Schmelzen des Metalls daraus entfernen[1]).

6. Die Bestimmung des spez. Gew. des Kadmiums wurde denn auch folgenderweise ausgeführt: Ein Stab „Kadmium Kahlbaum", in dem sich Spuren fremder Metalle nicht nachweisen liessen, wurde auf dem Ambos flach geschlagen, in Bandform ausgepresst und sodann mittels Schmirgelpapieres blank gerieben. Hierauf spülten wir das Metall mit Wasser ab und entfetteten es mit Äther; sodann wurde es mit einer reinen Schere in kleine Stücke zerschnitten. Die pyknometrische Bestimmung verlief nun hier (wie auch bei unsern weitern Versuchen) folgendermassen: das Metall wurde in dem etwa 25 Gramm fassenden Pyknometer abgewogen. Dann füllten wir es halbwegs an mit Toluol, setzten den sorgfältigst eingeschliffenen Glasstöpsel auf und schlossen es an die Luftpumpe an. Nachdem das Toluol während einiger Zeit gesotten hatte, wurde das Pyknometer ganz angefüllt und in einen Thermostaten gehängt, der auf 25·0° (± 0·02°) gehalten wurde. Nach einer Viertelstunde wurde die Flüssigkeit bis zu einer auf dem kapillar ausgezogenen Glasstöpsel angebrachten Marke mittels einer feinen Pipette abgesaugt. Blieb der Stand des Toluols unverändert, so wurde der Apparat aus dem Thermostaten entfernt, abgetrocknet und gewogen.

---

[1]) Vgl. Ernst Cohen und E. Goldschmidt, Zeitschr. f. physik. Chemie 50, 225 (1904); Hulett und de Lury, Journ. of the Americ. Chem. Society 30, 1805 (1908).

In ähnlicher Weise wurde der Inhalt des Pyknometers mittels ausgekochten Wassers ermittelt.

Nachstehend geben wir beispielsweise eine vollständige Bestimmung:

Gew. Pyknometer + Kadmium	49·1360 g
Gew. Pyknometer	17·3944 g
Gew. Kadmium	31·7416 g
Gew. Pyknometer + Kadmium + Toluol	65·3870 g
Gew. Pyknometer + Kadmium	49·1360 g
Gew. Toluol	16·2510 g
Gew. Pyknometer + Toluol	36·7996 g
Gew. Pyknometer	17·3944 g
Gew. Toluol	19·4052 g
Gew. Pyknometer + Wasser	39·8912 g
Gew. Pyknometer	17·3950 g
Gew. Wasser	22·4962 g

Hieraus ergibt sich für das spez. Gewicht des benutzten Toluols:

$$S_{25^0/4^0} = 0{\cdot}8600\,.$$

Ein zweiter Versuch ergab: 0·8599.

Das spez. Gewicht des Kadmiums fanden wir zu:

$$\frac{31{\cdot}7416}{19{\cdot}4052 - 16{\cdot}2510}(0{\cdot}8600 - 0{\cdot}0012) + 0{\cdot}0012 = 8{\cdot}6434\,.$$

Eine zweite Bestimmung an einer neuen Sendung des nämlichen Präparates lieferte den Wert 8·6420, eine dritte 8·6448.

Als Mittel nahmen wir für das:

spez. Gew. des Kadmiums $25{\cdot}0^0/4{\cdot}0^0$: **8·643.**

Die Volumenänderung, die eintritt, wenn ein Grammäquivalent Kadmium bei 25·0° verschwindet, ist somit:

$$\frac{56{\cdot}2}{8{\cdot}643} = \mathbf{6{\cdot}50}\text{ ccm.}$$

3. Volumenänderung, die den Vorgang

$$CdSO_4 + \frac{8/3}{A - 8/3}(CdSO_4 \,.\, AH_2O) = \frac{A}{A - 8/3}\, CdSO_4 \,.\, 8/3\, H_2O$$

begleitet.

7. Um diese Volumenänderung zu ermitteln, hatten wir das spez. Gewicht bei 25·0° der Systeme $CdSO_4 \,.\, 8/3\, H_2O$ und $(CdSO_4 \,.\, AH_2O)$ zu bestimmen[1]).

[1]) Das spez. Gew. des $CdSO_4$-Anhydrid brauchten wir nicht zu untersuchen, da es sich bei den Vorgängen in der Kette zunächst aus $Cd^{\cdot} + SO_4{}'$ bildet und hier wieder verschwindet.

a. Bestimmung des spezifischen Gewichts von $CdSO_4 . 8/3 H_2O$ bei 25·0°.

8. Das $CdSO_4 . 8/3 H_2O$ war ein sehr schön kristallisiertes Präparat, das wir von Merck in Darmstadt bezogen hatten. Ein Teil des Salzes wurde im Achatmörser fein gepulvert; wir bestimmten hiervon sowohl den Wassergehalt wie das spez. Gewicht bei 25·0°. Die Wasserbestimmung wurde folgendermassen ausgeführt: eine abgewogene Menge, die sich in einer mit einem Uhrglase bedeckten Platinschale befand, wurde auf dem Wasserbad erwärmt. Nachdem die Schale während der Nacht auf dem Bade verblieben war, wurde sie bei aufliegendem Uhrglas auf der freien Flamme vorsichtig bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. Das Abkühlen vor den Wägungen fand in einem mit P_2O_5 beschickten Exsikkator statt.

Das Präparat enthielt 18·67 % Wasser; eine zweite Bestimmung ergab den Wert 18·61 %, im Mittel also 18·64 %, während theoretisch 18·73 % erfordert wird[1]). Bei der Bestimmung des spez. Gew. benutzten wir Toluol als Füllflüssigkeit, nachdem wir uns durch einen speziellen Vorversuch davon überzeugt hatten, dass diese Flüssigkeit das Salz bei 25·0° (praktisch) nicht auflöst. Zu diesem Zwecke wurde das feingepulverte Salz bei 25·0° mit Toluol im Thermostaten während zwei Stunden geschüttelt. Die Flüssigkeit (50 ccm) wurde filtriert und auf dem Wasserbade abgedampft: es blieb keine sichtbare Menge zurück. Da die Möglichkeit vorlag, dass dem $CdSO_4 . 8/3 H_2O$ durch Toluol Kristallwasser entzogen wird, wurde auch das spez. Gew. der filtrierten Flüssigkeit ermittelt. Sie war dieselbe, wie vor dem Schütteln mit dem Salze. Die Bestimmungen des spez. Gew. des $CdSO_4 . 8/3 H_2O$ lieferten die Zahlenwerte 3·0854 und 3·0879, so dass wir als Mittelwert nehmen:

$$\text{spez. Gew. } CdSO_4 . 8/3 H_2O \; {}^{25\cdot0^\circ}/_{4\cdot0^\circ} = \mathbf{3{\cdot}087}.$$

b. Bestimmung des spezifischen Gewichtes von $CdSO_4 . AH_2O$ bei 25·0°.

9. Zur Bestimmung des spez. Gew. der wässerigen Lösung von $CdSO_4 . 8/3 H_2O$, die bei 25° und 1 Atm. Druck gesättigt ist, wurde das fein gepulverte Salz im Thermostaten bei dieser Temperatur während drei Stunden mit Wasser geschüttelt. Man lässt das Salz absitzen und entnimmt der Flasche mit einer Pipette, die ein Baumwollfilter enthält, eine gewisse Menge gesättigter Lösung, die schnell in das Pyknometer gegeben wird, das bereits im Thermostaten vorgewärmt war. Da die Lösungen des Kadmiumsulfats sich stark übersättigen lassen,

---

[1]) $Cd = 112{\cdot}4$; $S = 32{\cdot}06$; $O = 16$; $H = 1{\cdot}008$.

blieb die Lösung vollkommen klar: es trat niemals die geringste Kristallisation ein.

So wurde gefunden:

1. Bestimmung 1·6169
2. Bestimmung 1·6170.

Als Mittel nehmen wir: **1·617**.

10. Um nun die Volumenänderung zu berechnen, die den Vorgang:

$$CdSO_4 + \frac{8/3}{A - 8/3}(CdSO_4 . AH_2O) = \frac{A}{A - 8/3} CdSO_4 . 8/3\, H_2O$$

bei den hohen Drucken begleitet, müssen wir auch die spez. Gew. der bei den betreffenden Drucken und 25·0° gesättigten Kadmiumsulfatlösungen kennen. Wir wollen vorläufig von der Kompressibilität der Lösungen absehen; wir beabsichtigen, dieser später eine spezielle Untersuchung zu widmen.

Nun steigt, wie in unserer zweiten Abhandlung gefunden wurde, zwischen 0 und 1000 Atm. die Löslichkeit des $CdSO_4 . 8/3\, H_2O$ von 76·80 auf 78·73; es hätte somit auf der Hand gelegen, das spez. Gew. einer Lösung (bei 25·0°) zu ermitteln, die 78·73 g $CdSO_4$ auf 100 g Wasser enthielt und aus den erhaltenen Zahlen die spez. Gew. der andern Lösungen zu interpolieren, was in einem so kleinen Konzentrationsintervall zulässig gewesen wäre.

Es stellte sich indes heraus, dass es nicht möglich ist, eine so konzentrierte Lösung bei 25·0° übersättigt zu halten. Wir begnügten uns deshalb damit, das spez. Gew. einer Lösung zu ermitteln, die 77·78 g $CdSO_4$ in 100 g Wasser enthielt und den betreffenden Wert für die 78·73 g enthaltende Lösung durch Extrapolation festzustellen.

Für die 77·78 g $CdSO_4$ enthaltende Lösung fanden wir:

$$S_{25\cdot0^0/4\cdot0^0} = 1\cdot6200.$$

Eine zweite Bestimmung lieferte den Wert 1·6201.

Im Mittel also **1·6201**.

Tabelle 1 enthält die Werte des spez. Gew. der bei 25·0° unter den zugehörigen Drucken gesättigten Kadmiumsulfatlösungen; bei der Berechnung wurden folgende Werte benutzt:

$$S_{25\cdot0^0/4\cdot0^0}(76\cdot80) = 1\cdot6169$$

$$S_{25\cdot0^0/4\cdot0^0}(77\cdot78) = 1\cdot6201.$$

11. Ferner ist noch zu bemerken, dass die Konzentrationen der bei 250, bzw. 750 Atm. Druck gesättigten Lösungen gefunden wurden aus den direkt beobachteten Werten bei 500, bzw. 1000 Atm. mittels geradliniger Interpolation in den entsprechenden Druckintervallen.

Tabelle 1.
Temperatur 25·0°.

Druck in Atm.	Konz. der gesättigten Lösung	Spez. Gew. der gesättigten Lösung
1	76·80	1·6169
250	77·40	1·6189
500	78·00	1·6209
750	78·36	1·6220
1000	78·73	1·6233

12. Mittels der in dieser Tabelle registrierten Werte lässt sich nun das Volumen der gesättigten Lösungen $(CdSO_4 . AH_2O)$ bei den verschiedenen Drucken berechnen.

Beispielsweise sei hier für 1000 Atm. die Berechnung gegeben.

Bei diesem Drucke ist in der gesättigten Lösung neben 100 g Wasser 78·73 g $CdSO_4$ vorhanden, also:

$$\frac{78{\cdot}73}{208{\cdot}46} \text{ Mole } CdSO_4 \text{ neben } \frac{100}{18{\cdot}02} \text{ Molen } H_2O.$$

Eine kleine Umrechnung liefert für die Zusammensetzung dei gesättigten Lösung: $(CdSO_4 . 14{\cdot}694\, H_2O)$.

Das Volumen eines Mols dieser Lösung ist nun:

$$\frac{208{\cdot}46 + 14{\cdot}694 . 18{\cdot}02}{1{\cdot}6233} = 291{\cdot}53 \text{ ccm.}$$

Tabelle 2 enthält die in dieser Weise berechneten Werte für A, sowie die Volumina der gesättigten Lösungen bei den entsprechenden Drucken.

Tabelle 2.
Temperatur 25·0°.

Druck in Atm.	A in Molen	Volumen eines Mols der gesättigten Lösung in ccm
1	15·063	296·79
250	14·946	295·13
500	14·832	293·49
750	14·763	292·53
1000	14·694	291·53

13. Die Berechnung der Volumenänderung, die den in der Gleichung auf S. 519 vorgestellten Vorgang begleitet, ist nun, z. B. bei 1000 Atm. folgende:

Das Volumen von $\frac{8/3}{A - 8/3}(CdSO_4 . AH_2O)$ ist, da $A = 14{\cdot}694$ ist,

$$\frac{8/3}{14{\cdot}694 - 8/3} . 291{\cdot}53 = 64{\cdot}43 \text{ ccm.}$$

Das Volumen von $\frac{A}{A - 8/3} CdSO_4 . 8/3\, H_2O$ beträgt:

$$\frac{14{\cdot}694}{14{\cdot}694 - 8/3} \cdot \frac{256{\cdot}51}{3{\cdot}087} = 101{\cdot}45 \text{ ccm.}$$

Die gesuchte Zunahme bei 1000 Atm. ist also:

$$101{\cdot}45 - 64{\cdot}43 = 37{\cdot}02 \text{ ccm.}$$

Das Ergebnis der Berechnung dieser Volumenzunahmen bei den verschiedenen Drucken findet man in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.
Temperatur 25·0°.

Druck in Atm.	Volumenzunahme in ccm	Volumenzunahme pro Grammäquivalent in ccm
1	37·14	18·57
250	37·08	18·54
500	37·01	18·50
750	37·00	18·50
1000	37·02	18·51

Da wir sämtliche Volumenänderungen in unserer Kette stets auf ein Grammäquivalent beziehen, so ist in der dritten Kolumne dieser Zahlenwert verzeichnet.

Wie sich im Zusammenhang mit dem geringen Druckkoeffizienten der Löslichkeit erwarten liess, sind die Werte der dritten Kolumne annähernd konstant; wir nehmen dafür den Wert:

18·54 ccm[1]).

4. Volumenänderung, die das Verschwinden eines Grammäquivalentes Hg_2SO_4 begleitet.

14. Die Bestimmung des spez. Gewichts des Hg_2SO_4 bereitete uns grosse Schwierigkeiten, da eine geringe Verunreinigung mit metallischem Quecksilber grossen Einfluss auf den zu ermittelnden Zahlenwert ausübt. Präparate, die von Kahlbaum und Merck bezogen waren, ergaben dann auch auseinandergehende Werte, ja, selbst Mengen, die demselben Vorrate entnommen waren, zeigten verschiedenes spez. Gewicht.

---

[1]) Die geringe Änderung dieser Zahlenwerte mit dem Drucke rechtfertigt nun auch das in unserer zweiten Abhandlung befolgte Verfahren (S. 443), nach welchem wir $\frac{dL}{dt}$ berechneten.

Nachdem wir vergeblich versucht hatten, ein Präparat auf elektrolytischem Wege herzustellen und durch Umkristallisieren aus konzentrierter Schwefelsäure zu reinigen, benutzten wir schliesslich ein neues von Kahlbaum geliefertes Präparat, nachdem wir uns durch Analyse davon überzeugt hatten, dass es rein und homogen war.

15. Die Analyse, die Herr Chem. Kand. J. D. Jansen freundlichst übernahm, wurde folgenderweise ausgeführt:

Nachdem das fein zerriebene Merkurosulfat über P_2O_5 im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet war, wurde es in verdünnter Salpetersäure aufgelöst. Sodann wurde die Lösung eingeengt und der Rückstand wiederholt mit Salzsäure abgeraucht. Schliesslich verdünnten wir auf etwa 200 ccm. Die Lösung wurde zum Sieden erhitzt; man gibt tropfenweise eine siedende Chlorbaryumlösung zu, bis sich kein Niederschlag mehr bildet. Nach dem Filtrieren wird das $BaSO_4$ ausgewaschen bis zum Verschwinden der Chlorreaktion, dann wird geglüht und gewogen.

Zur Ermittlung des okkludierten $BaCl_2$ verfuhren wir nach dem vorzüglichen, von Hulett und Duschak beschriebenen Verfahren[1]).

Man bringt in einen eigens dazu verfertigten Apparat reinste, konzentrierte Schwefelsäure; um eventuell vorhandene Spuren Chlor zu entfernen, leitet man durch die auf 100° erhitzte Flüssigkeit während einiger Stunden einen Luftstrom, der durch einige mit Silbernitratlösung gefüllten Waschflaschen gegangen ist. Sodann bringt man das $BaSO_4$ in die warme Schwefelsäure, in der es sich bald auflöst, und saugt einen gleichfalls durch Silbernitratlösung gewaschenen Luftstrom durch. Vorhandenes $BaCl_2$ wird zersetzt; die entweichende Salzsäure wird in einigen Waschflaschen gesammelt, die mit Wasser gefüllt sind, das eine genau gewogene Menge Silbernitrat enthält. Diese Flaschen waren an der obern Seite mit schwarzem Lack bestrichen. Sie wurden durch Blechbüchsen gegen Licht geschützt.

Das Zurücktitrieren fand statt nach der Methode Mulder—Stas—Gay-Lussac. Herr Dr. W. J. van Heteren, Chefchemiker der Reichsmünze hierselbst, hatte die Liebenswürdigkeit, diese Bestimmungen für uns auszuführen.

Das Ergebnis der beiden Analysen sei hier mitgeteilt:

1. Bestimmung.

Gew. Merkurosulfat	1·1997 g
Gew. $BaSO_4$	0·5692 g
Gew. $BaCl_2$	0·0035 g

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 40, 196 (1904).

Der SO_4-Gehalt ist somit:

$$\frac{96{\cdot}06}{233{\cdot}46} \cdot \frac{5657}{11997} = 19{\cdot}40\,\%.$$

2. Bestimmung.

Gew. Merkurosulfat	1·1959 g
Gew. $BaSO_4$	0·5661 g
Gew. $BaCl_2$	0·0027 g

Der SO_4-Gehalt also:

$$\frac{96{\cdot}06}{233{\cdot}46} \cdot \frac{5634}{11959} = 19{\cdot}38\,\%.$$

Der theoretische Wert ist 19·37 %. Das betreffende Präparat ist somit als sehr rein zu betrachten.

16. Das spez. Gewicht dieses Präparates wurde pyknometrisch bestimmt. Auch hier benutzten wir Toluol, nachdem wir uns davon überzeugt hatten, dass bei 25·0° weder Auflösung, noch Zersetzung des Salzes stattfindet.

So wurde gefunden:

$$S_{25.0^0/4.0^0} = 7{\cdot}0643$$

und: 7·0636.

Wir nehmen als Mittelwert:

$$S_{25.0^0/4.0^0} = \mathbf{7{\cdot}064}.$$

Die Volumenänderung, die beim Verschwinden eines Grammäquivalents Merkurosulfat bei 25·0° eintritt, ist somit:

$$\frac{496{\cdot}06}{2 \times 7{\cdot}064} = \mathbf{35{\cdot}11}\ \text{ccm}.$$

5. Volumenänderung bei der Bildung eines Grammäquivalents Quecksilber.

Nehmen wir für das spez. Gewicht des Quecksilbers bei 25·0°/4.0° den Wert 13·534 an[1]), so finden wir für diese Volumenänderung:

$$\frac{400}{2 \times 13{\cdot}534} = \mathbf{14{\cdot}778}\ \text{ccm}.$$

Die Gesamtvolumenänderung $(v_1 - v_2)$, die in der Westonschen Kette beim Durchgang von 96540 Coulombs stattfindet, ist nun bei 25·0°:

$$+1{\cdot}656 - 6{\cdot}50 + 18{\cdot}54 - 35{\cdot}11 + 14{\cdot}778 = -\mathbf{6{\cdot}64}\ \text{ccm}.$$

[1]) Landolt u. Börnstein-Meyerhoffer, Physik.-chem. Tabellen, 3. Aufl. Berlin 1905, S. 41.

Dieser Wert ist (mit umgekehrten Vorzeichen) in unsere Gleichung

$$E_\pi - E_0 = \pi(v_1 - v_2)$$

für $v_1 - v_2$ einzusetzen.

B. Bestimmung von $E_\pi - E_0$ der Westonschen Kette.

17. Zur Bestimmung der E. K. der Kette unter hohem Drucke brachten wir dieselbe in die Kompressionsbombe, die in unserer ersten Abhandlung beschrieben wurde. Die Elemente wurden deshalb in kleinen Dimensionen ausgeführt, wie die Figur zeigt. Selbstverständlich durfte das Element nicht völlig geschlossen werden, da sonst Zertrümmerung des Glasgefässes stattfinden würde. Wir verschlossen die Ketten deshalb mit Kautschukpfropfen, deren einer von einer offenen Glaskapillare I durchsetzt wurde.

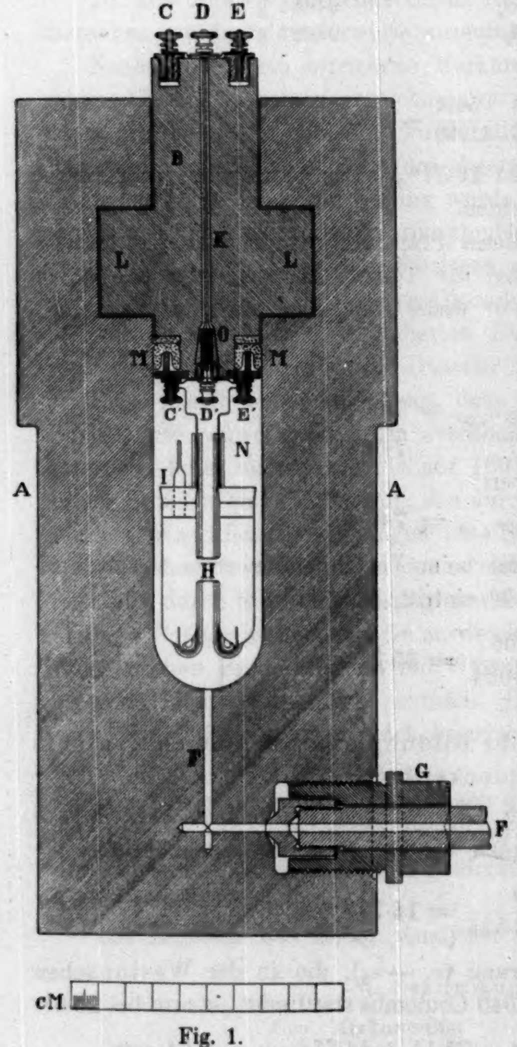


Fig. 1.

18. Die Materialien, die zur Herstellung der Ketten benutzt wurden, waren die nämlichen, die in den Normalketten, auf welche sämtliche Messungen bezogen wurden, verwendet waren. (Siehe unsere erste Abhandlung S. 11 ff.)

Die Ketten waren oberhalb der Elektroden ganz mit fein gepulvertem $CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O$ angefüllt, das mit gesättigter Lösung des Salzes befeuchtet war.

19. Die Messungen wurden an je vier Elementen ausgeführt, um individuelle Unterschiede derselben möglichst auszuschalten. Ehe wir die Ketten in die K. B. einführten, studierten wir sie bei 1 Atm.

Druck in einem Ölthermostaten (siehe Fig. 4 unserer ersten Abhandlung), der auf 25·0° gehalten wurde.

Sobald die E. K. konstant geworden war, wurde das betreffende Element mittels der Platindrähte an den Schrauben C' und E' (Fig. 1) der K. B. aufgehängt. Sodann wurde die Bombe verschlossen; man pumpte nun Öl in den Hohlraum N, ohne den Druck zu erhöhen (die Luft entweicht aus dem Kanal K), und brachte dann die Polschrauben C und E in die Poggendorff-du Bois-Reymondsche Schaltung.

Das Element wurde nun so lange ohne Überdruck in der K. B. belassen, bis es seine ursprüngliche, zu 25·0° gehörige E. K. wieder angenommen hatte.

In den meisten Fällen setzten wir abends ein Element in die K. B. ein; es zeigte dann am nächsten Morgen wieder die zu 25·0° gehörige E. K.

Wir geben hier den Gang eines Versuches vollständig. Bei den weitern Versuchen können wir uns dann kurz fassen.

Kette 13ᵃ.

Diese wurde am 13. Nov. 1908 nachmittags 5 Uhr 30 Min. in die K. B. eingesetzt. (Druck 1 Atm.)

13. Nov. 1908	11 Uhr abends	1·01854 Volt
14. Nov.	9 Uhr 45 Min. vorm.	**1·01851**

Der Druck wurde nunmehr auf 250 Atm. erhöht (9 Uhr 55 Min.)

Tabelle 4 enthält die weitern Beobachtungen.

Tabelle 4.

250 Atm. Temperatur 25·0°.

Zeit	E. K. in Volt
10 Uhr 0 Min.	1·02004
5 „	1·02012
10 „	1·02016
20 „	1·02018
25 „	1·02020
35 „	1·02020
45 „	1·02020
50 „	1·02020

Die E. K. bei 250 Atm. ist somit **1·02020** Volt. 10 Uhr 55 Min. wurde der Druck auf 500 Atm. gebracht.

Tabelle 5.

500 Atm. Temperatur 25·0°.

Zeit	E. K. in Volt
11 Uhr 0 Min.	1·02159
5 „	1·02170

Zeit	E. K. in Volt
25 Min.	1·02175
35 „	1·02175
45 „	1·02175
55 „	1·02175
12 Uhr 0 „	1·02175
10 „	1·02175

Die E. K. bei 500 Atm. ist somit **1·02175** Volt.

Sodann erhöhten wir den Druck auf 750 Atm. (12 Uhr 25 Min.)

Tabelle 6.

750 Atm. Temperatur 25·0°.

Zeit	E. K. in Volt
12 Uhr 35 Min.	1·02322
55 „	1·02333
1 Uhr 0 „	1·02335
10 „	1·02335
15 „	1·02335
20 „	1·02335
25 „	1·02335

Die E. K. bei 750 Atm. ist also **1·02335** Volt. 10 Uhr 30 Min. war der Druck 1000 Atm.

Tabelle 7.

1000 Atm. Temperatur 25·0°.

Zeit	E. K. in Volt
1 Uhr 35 Min.	1·02483
45 „	1·02495
50 „	1·02495
55 „	1·02498
2 Uhr 0 „	1·02496
20 „	1·02498
40 „	1·02496
4 Uhr 20 „	1·02496
45 „	1·02496

Bei 1000 Atm. ist also die E. K. **1·02496** Volt.

Dieser letzte Versuch wurde absichtlich während so langer Zeit (mehr als 3 Stunden) fortgesetzt, um zu untersuchen, ob sich das Gleichgewicht auch auf die Dauer nicht mehr verschiebt. Dies ist, wie die obigen Zahlen beweisen, tatsächlich der Fall.

Es wurden nun ferner die Westonschen Ketten 14^c, 15^c und 16^s konstruiert, die ganz in derselben Weise wie 13^s behandelt wurden. Die Resultate der Messungen sind in der Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 8.

Temperatur 25·0°. E. K. in Volt.

Nummer der Kette	1 Atm.	250 Atm.	500 Atm.	750 Atm.	1000 Atm.
13a	1·01851	1·02020	1·02175	1·02335	1·02496
14c	1·01819	1·01975	1·02134	1·02286	1·02439
15c	1·01811	1·01976	1·02134	1·02291	1·02442
16a	1·01827	1·01992	1·02157	1·02295	1·02458
Mittel	1·01827	1·01991	1·02150	1·02302	1·02459

20. Es sei schliesslich noch darauf hingewiesen, dass die E. K. einer bestimmten Kette bei gegebenem Drucke stets die gleiche ist, unabhängig ob dieser Druck von höhern oder von niedern Drucken aus erreicht wird[1]). Da die Einstellung des Gleichgewichts längere Zeit in Anspruch nimmt, wenn man von höhern Drucken auf niedere geht, so haben wir im allgemeinen stets den entgegengesetzten Weg befolgt.

21. Berechnen wir nunmehr aus Tabelle 8 den Wert von $\frac{dE}{d\pi}$, so liegt es auf der Hand, diesen Wert aus den Beobachtungen bei je 250 Atm. Druckunterschied zu berechnen; in dieser Weise wird der Einfluss der Kompressibilität möglichst gleichmässig verteilt.

Tabelle 9 enthält die so berechneten Werte.

Tabelle 9.

Temperatur 25·0°.

Druck in Atm.	E. K. in Volt	$\frac{dE}{d\pi} \cdot \frac{\text{Volt.}}{\text{Atm.}}$
1	1·01827	
		0·00000656
250	1·01991	
		0·00000636
500	1·02150	
		0·00000608
750	1·02302	
		0·00000628
1000	1·02459	

Im Mittel also:

$$\frac{dE}{d\pi} = \mathbf{0{\cdot}00000632} \frac{\text{Volt.}}{\text{Atm.}}.$$

C. Prüfung der Gleichung $\mathbf{E}_\pi - \mathbf{E}_0 = \pi(v_1 - v_2)$.

22. Setzen wir nunmehr den gefundenen Wert für $v_1 - v_2$ (vgl. S. 523) in diese Gleichung ein, so finden wir:

$$\frac{dE}{d\pi} = 1{\cdot}05 \,.\, 10^{-3} \,.\, 6{\cdot}64 \,.\, 10^{-3} = \mathbf{6{\cdot}97} \,.\, 10^{-6} \frac{\text{Volt}}{\text{Atm.}},$$

[1]) Vgl. auch unsere erste Abhandlung, Zeitschr. f. physik. Chemie 67, 1 (1909), speziell § 43.

während auf elektromotorischem Wege $6{\cdot}32 \,.\, 10^{-6} \frac{\text{Volt}}{\text{Atm.}}$ gefunden wurde.

Da nicht weniger als fünfzehn Naturkonstanten in den betreffenden Berechnungen benutzt wurden, ist diese Übereinstimmung als sehr befriedigend zu betrachten[1]).

B. Der Einfluss des Druckes auf die E. K. des Clarkschen Normalelementes.

A. Mechanismus des Clarkschen Normalelementes.

23. Da die Vorgänge, die sich bei Stromlieferung in dieser Kette abspielen, denen in der Westonschen Kette im grossen und ganzen sehr ähnlich sind, können wir uns nach dem Vorangehenden hier kurz fassen.

Liefert ein Clarksches Element Strom, und fliessen z. B. bei 25·0° 96540 Coulombs durch die Kette, so finden folgende Vorgänge statt.

1. Dem 10 gewichtsprozentigen Zinkamalgam wird 1 Grammäquivalent Zink entzogen.
2. Diese Zinkmenge vereinigt sich mit der äquivalenten Menge an SO_4-Ionen zu $ZnSO_4$.
3. Dieses $ZnSO_4$ verbindet sich mit einer entsprechenden Menge Wasser, die es der gesättigten Lösung von $ZnSO_4 \,.\, 7\,H_2O$ entzieht, zu $ZnSO_4 \,.\, 7\,H_2O$, das sich als festes Salz zu Boden setzt.
4. Es wird ein Grammäquivalent Hg_2SO_4 zersetzt.
5. Es bildet sich ein Grammäquivalent Quecksilber.

B. Bestimmung von $v_1 - v_2$ in der Clarkschen Kette.

24. Die gesamte Volumenänderung, die eintritt, wenn 96540 Coulombs die Kette durchfliessen, wollen wir wiederum in ihre Teile zerlegen.

1. Volumenänderung beim Entziehen eines Grammäquivalents Zink aus einem Zinkamalgam von 10·0 Gew.-%.

25. Die Volumenänderung, die stattfindet, wenn man einem 10 gewichtsprozentigen Zinkamalgam bei 25·0° 1 Grammäquivalent Zink (ohne Konzentrationsänderung) entzieht, lässt sich nach der auf Seite 24 unserer ersten Abhandlung beschriebenen graphischen (bzw. analytischen)

[1]) Vgl. auch das auf S. 46 unserer ersten Abhandlung Gesagte.

Methode bestimmen. Dies geht also darauf hinaus, dass man die spez. Volumina (bzw. spez. Gewichte) einiger Zinkamalgame ermittelt, deren Zinkkonzentration eine derartige ist, dass sie zu dem heterogenen Gebiete von Mischkristallen gehören und also aus zwei Phasen bestehen.

26. Zur Darstellung der betreffenden Amalgame benutzten wir ein sehr reines Präparat „Zink Kahlbaum", worin fremde Metalle sich nicht nachweisen liessen, sowie Quecksilber, das in der auf Seite 11 unserer ersten Abhandlung beschriebenen Weise vorbehandelt worden war.

Beim Auflösen des Zinkes, sowie bei der Bestimmung des spez. Gewichts wurde genau derselbe Weg befolgt, wie er beim Kadmiumamalgam in unserer ersten Abhandlung beschrieben wurde. Eine Vereinfachung trat dadurch ein, dass die 8·0-, 9·0- und 10·0-gewichtsprozentigen Amalgame, die bei 25·0° zur Untersuchung gelangten, ihr Gleichgewicht sofort nach der Darstellung erreichten, und es somit nicht nötig war, sie lange im Pyknometer zu belassen.

Tabelle 10 enthält die Resultate.

Tabelle 10.
Temperatur 25·0°.

Gew.-% *Zn* im Amalgam	Spez. Gew. 25·0°/4·0°	$\frac{dS}{dp}$
8·0	12·711	
		0·109
9·0	12·602	
		0·114
10·0	12·488	

Berechnen wir nun das Molekularvolumen der betreffenden Amalgame unter Zugrundelegung folgender Daten[1]):

8·0 Gew.-% *Zn* = 21·0 At.-% *Zn*
9·0 „ *Zn* = 23·2 „ *Zn*
10·0 „ *Zn* = 25·4 „ *Zn*

so entsteht die Tabelle 11.

Tabelle 11.
Temperatur 25·0°.

At.-% Zink (x)	Molekularvolumen des Amalgams (M)	$\frac{dM}{dx}$
21·0	13·511	
		0·054
23·2	13·392	
		0·052
25·4	13·277	

Die Kurve, welche bei 25·0° das Molekularvolumen der Zinkamalgame im heterogenen Gebiete als Funktion ihrer Zusammensetzung

[1]) *Zn* = 65·4. *Hg* = 200·0.

darstellt, lässt sich nun beschreiben mittels der Gleichung:

$$M_{25 \cdot 0^0} = 14{\cdot}628 - 5{\cdot}318\ x.$$

Der Schnittpunkt dieser Kurve mit der Ordinatenachse liefert uns den Punkt G' in Fig. 2, den man findet, indem man $x = 1$ setzt. $G'B$ findet man dann zu:

$$14{\cdot}628 - 5{\cdot}318 = 9{\cdot}310.$$

BE stellt das Atomvolumen des Zinks dar. Setzen wir das spez. Gewicht des Zinks[1] $25{\cdot}0^0/4{\cdot}0^0 = 7{\cdot}15$, so findet man:

$$BE = 9{\cdot}147.$$

Somit:

$$G'E = 9{\cdot}147 - 9{\cdot}310 = -0{\cdot}163.$$

Fig. 2.

Hieraus ersehen wir, dass der Zusatz eines Grammatoms Zink zu einem 10 gewichtsprozentigen Zinkamalgam (bei konstanter Konzentration) bei 25·0° eine Volumenzunahme von 0·163 ccm herbeiführt.

Wo es sich nun in unserm Falle um die Entziehung eines Grammäquivalentes unter den genannten Verhältnissen handelt, ergibt sich der Wert der damit verbundenen Volumenabnahme zu **0·08** ccm.

27. Die Methode, die beim Kadmiumamalgam angewandt wurde, um diesen Wert mittels des Dilatometerelements zu bestimmen, versagt hier aus praktischen Gründen. Es müsste dabei metallisches (etwa elektrolytisch niedergeschlagenes) Zink verwendet werden. Nun stellte sich aber heraus, dass es nicht gelingt, das Zink in einer Form zu erhalten, die nach längerer Zeit in Berührung mit gesättigter, bzw. verdünnter Zinksulfatlösung nicht Wasserstoff entwickelt. Die bei der Westonschen Kette erhaltenen Resultate beweisen übrigens, dass auch die Dilatometermethode zu demselben Werte führt, wie die hier beschriebene. Da nun beim Zinkamalgam die betreffende Volumenänderung so gering ist (0·08 ccm), dass sie gegen die andern Volumenänderungen in der Kette ganz fortfällt, so erwächst hier aus der Nichtanwendbarkeit des Dilatometerelementes keine Schwierigkeit.

[1] Siehe über die Bestimmung desselben S. 531.

2. Volumenänderung, die das Verschwinden eines Grammäquivalentes Zink begleitet.

28. Das Verschwinden eines Grammäquivalentes Zink hat eine Volumenabnahme zur Folge, die durch das Verhältnis:

$$\frac{\text{Äquivalentgew. des Zinkes}}{\text{Spez. Gew. des Zinkes } 25{\cdot}0^{\circ}/4{\cdot}0^{\circ}}$$

bestimmt wird.

Da das Elektrolytzink sich zur Bestimmung des spez. Gew. nicht eignet, da auch hier Einschlüsse auftreten (vgl. S. 516), die sich nur durch Schmelzen des Metalles entfernen lassen[1]), führten wir die betreffenden Bestimmungen an einem sehr schönen Präparat, „Zink Kahlbaum“ aus, in dem sich fremde Metalle nicht nachweisen liessen. Das Metall wurde zu Blech ausgewalzt (0·25 mm) und sodann gereinigt und mittels Äther entfettet. (Vgl. S. 516). Bei der Bestimmung des spez. Gew. benutzten wir Toluol als Flüssigkeit.

Zwei Bestimmungen mit Metall, dass derselben Masse entnommen war, ergaben $S_{25{\cdot}0^{\circ}/4{\cdot}0^{\circ}} = 7{\cdot}158$, bzw. 7·162.

Aber auch jetzt liegt noch eine Schwierigkeit vor. Wird das nämliche Material in anderer Weise gewalzt oder gehämmert, so ändert sich das spez. Gew. dabei nicht unbedeutend, wie übrigens schon von Kahlbaum, Roth und Siedler[2]) nachgewiesen wurde. So fanden wir bei drei Bestimmungen an demselben Material, das gehämmert (aber nicht gewalzt) war:

$$S_{25{\cdot}0^{\circ}/4{\cdot}0^{\circ}} = 7{\cdot}136,\ 7{\cdot}135,\ 7{\cdot}139.$$

Aus obigem ergibt sich zur Genüge, dass die Wahl aus derartigen Werten immerhin eine etwas willkürliche ist. Wir haben schliesslich den Wert 7·15 genommen, da dieser Wert das Mittel ist aus einer grössern Serie von Bestimmungen, die hier nicht weiter angeführt werden soll[3]). Die Volumenabnahme beim Verschwinden von einem Grammäquivalent Zink bei 25·0° beträgt also:

$$\frac{65{\cdot}4}{2 \times 7{\cdot}15} = \mathbf{4{\cdot}57}\ \text{ccm}.$$

3. Volumenänderung, die den Vorgang

$$ZnSO_4 + \frac{7}{A-7}(ZnSO_4 . AH_2O) = \frac{A}{A-7} ZnSO_4 . 7H_2O \text{ begleitet.}$$

[1]) Ernst Cohen und E. Goldschmidt, Zeitschr. f. physik. Chemie **50**, 225 (1904); Hulett und de Lury, Journ. of the American Chem. Soc. **30**, 1805 (1908).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **29**, 177 (1902).

[3]) Nach den Messungen von Th. W. Richards und Stull ist die Kompressibilität des Zinkes äusserst gering ($\beta = 1{\cdot}5 . 10^{-6}$ bei 20·0°).

29. Infolge der Bildung eines Mols Zinksulfat in dem Elektrolyten, der ja eine bei der betreffenden Temperatur und dem betreffenden Drucke gesättigte Lösung von $ZnSO_4 . 7H_2O$ ist, werden sich Vorgänge abspielen, die ganz analog dem auf S. 517 ff. beschriebenen sind. Der ganze Prozess lässt sich durch die Gleichung:

$$ZnSO_4 + \frac{7}{A-7}(ZnSO_4 . AH_2O) = \frac{A}{A-7} ZnSO_4 . H_2O \qquad (1)$$

darstellen; hierin ist A die Anzahl Mole Wasser, die sich in der gesättigten Lösung neben 1 Mol $ZnSO_4$ befindet.

A ist somit eine Funktion der Temperatur und des Druckes.

30. Wir wollen die Volumenänderung, die die durch obige Gleichung dargestellte Umwandlung darstellt, hier für einen bestimmten Druck, z. B. für 1000 Atm. berechnen. Den entsprechenden Wert für andere Drucke findet man in Tabelle 13 zusammengestellt. Nach unsern Löslichkeitsbestimmungen des $ZnSO_4 . 7H_2O$ bei hohen Drucken, wie sie in unserer zweiten Abhandlung beschrieben wurden, enthält die bei 25·0° gesättigte Lösung bei 1000 Atm. 57·55 g $ZnSO_4$ auf 100 g Wasser. Eine kleine Umrechnung ergibt $A = 15·57$.

Mit 1 Mol $ZnSO_4$ setzen sich nach obiger Gleichung $\frac{7}{A-7}$ Mole gesättigter Lösung um; dies entspricht[1]):

$$\frac{7}{8·57}(161·46 + 15·57 . 18·02) = 361·052 \text{ g}.$$

31. Das spez. Gew. der bei 25·0° und 1000 Atm. gesättigten Lösung lässt sich aus unsern Bestimmungen des spez. Gew. von Zinksulfatlösungen interpolieren, die 57·95, bzw. 56·93 g $ZnSO_4$ auf 100 g Wasser enthielten.

Diese Bestimmungen wurden im Thermostaten ausgeführt.

Wir fanden:

Tabelle 12.

Temperatur 25·0°.

g $ZnSO_4$ auf 100 g Wasser	spez. Gew. $^{25·0°}/_{4·0°}$	Mittelwert
57·95	1·4931 1·4930	1·4930
56·93	1·4866 1·4862	1·4864

Hieraus ergibt sich das spez. Gew. der Lösung, die 57·55 g $ZnSO_4$ auf 100 g Wasser enthält, zu:

---

[1]) $S = 32·06$; $O = 16·00$; $H = 1·008$.

$$S_{25 \cdot 0^{\circ}/4 \cdot 0^{\circ}} = 1{\cdot}4904.$$

Sehen wir von der Kompressibilität der Lösung bei 1000 Atm. ab, so ist dieses spez. Gewicht dem bei 1000 Atm. gleichzusetzen. Das Volumen der oben berechneten Menge gesättigter Lösung ist dann:

$$\frac{361{\cdot}052}{1{\cdot}4904} = 242{\cdot}25 \text{ ccm.}$$

32. Das Gewicht der Kristalle $ZnSO_4 . 7\,H_2O$, das sich aus der gesättigten Flüssigkeit zu Boden setzt, beträgt:

$$\frac{15{\cdot}57 \times 287 \cdot 60}{8{\cdot}57} = 522{\cdot}512 \text{ g.}$$

Um nun das Volumen dieser Kristallmenge zu berechnen, müssen wir das spez. Gew. des $ZnSO_4 . 7\,H_2O$ bei 25·0° kennen.

Dies wurde folgenderweise bestimmt: Ein sehr reines Präparat dieses Salzes wurde einige Male der gestörten Kristallisation unterworfen und auf einem Buchnerschen Trichter scharf abgesaugt. Sodann wurde das Präparat mit Äther gewaschen, bis die Mutterlauge entfernt war, und nunmehr schnell getrocknet, indem man es zwischen Leinentüchern verrieb. Nachdem der Geruch nach Äther vollständig verschwunden war, wurde eine Wasserbestimmung, sowie eine solche des spez. Gew. ausgeführt. Die Wasserbestimmungen führten auf die Zusammensetzung $ZnSO_4 . 7{\cdot}07\ H_2O$, bzw. $ZnSO_4 . 7{\cdot}06\ H_2O$.

33. Bei der Bestimmung des spez. Gew. benutzten wir Toluol als Füllflüssigkeit des Pyknometers, nachdem wir uns überzeugt hatten, dass das Salz in Toluol praktisch nicht löslich ist, und ihm kein Wasser entzogen wird.

Wir fanden in zwei Bestimmungen:

$$S_{25 \cdot 0^{\circ}/4 \cdot 0^{\circ}} = 1{\cdot}9495, \text{ bzw. } 1{\cdot}9473, \text{ im Mittel also } 1{\cdot}9484.$$

Ein in gleicher Weise dargestelltes Präparat, das nach der Analyse 6·95 H_2O enthielt (eine zweite Bestimmung ergab den Wert 6·94 H_2O), lieferte uns für das spez. Gew. $^{25 \cdot 0^{\circ}}/_{4 \cdot 0^{\circ}}$ die Werte 1·9594, bzw. 1·9592, im Mittel also 1·9593.

Wir nehmen auf Grund der erhaltenen Zahlen für das:

spez. Gew. des $ZnSO_4 . 7\,H_2O$ $^{25 \cdot 0^{\circ}}/_{4 \cdot 0^{\circ}}$ **1·954.**

Vernachlässigt man wiederum den Einfluss der Kompressibilität, so ergibt sich das Volumen von 522·512 g $ZnSO_4 . 7\,H_2O$ (siehe oben) zu:

$$\frac{522{\cdot}512}{1{\cdot}954} = 267{\cdot}41 \text{ ccm.}$$

34. Das Gesamtergebnis unserer Berechnung ist somit, dass bei der Umwandlung nach Gleichung (1) auf S. 532 bei 25·0° und 1000 Atm. eine Volumenzunahme eintritt von:

$$267{\cdot}41 - 242{\cdot}25 = 25{\cdot}16 \text{ ccm.}$$

Für ein Grammäquivalent beträgt dieselbe also 12·58 ccm.

Führt man die gleiche Berechnung für 500 Atm. aus, so entsteht Tabelle 13.

Tabelle 13.

Temperatur 25·0°.

Druck in Atm.	Volumenänderung infolge der Umwandlung Gleichung (1) auf S. 532 in ccm
1	12·54
500	12·55
1000	12·58

Da diese Veränderungen sich nur wenig mit dem Drucke verschieben, haben wir als Mittel **12·55** ccm angenommen.

4. Volumenänderung, die das Verschwinden eines Grammäquivalentes Hg_2SO_4 begleitet.

35. Diese Volumenänderung wurde bereits auf S. 525 ausführlich besprochen und ergab sich zu **35·11** ccm.

5. Volumenänderung, die das Entstehen eines Grammäquivalentes Hg begleitet.

36. Auch diese wurde oben bereits erörtert (S. 523) und ergab sich zu **14·778** ccm.

37. Die Gesamtvolumenänderung $(v_1 - v_2)$, die in der Clarkschen Kette beim Durchgang von 96540 Coulombs stattfindet, ist nun bei 25·0°:

$$-0{\cdot}08 - 4{\cdot}57 + 12{\cdot}55 - 35{\cdot}11 + 14{\cdot}778 = -\mathbf{12{\cdot}43} \text{ ccm.}$$

Dieser Wert ist nun (mit umgekehrtem Vorzeichen) in unsere Gleichung

$$E_\pi - E_0 = \pi(v_1 - v_2)$$

einzusetzen.

C. Bestimmung von $E_\pi - E_0$ der Clarkschen Kette.

38. Die Messung der E. K. der betreffenden Ketten wurde in ganz derselben Weise ausgeführt, wie es beim Westonschen Element beschrieben wurde (S. 524 ff.). Auch jetzt arbeiteten wir mit vier verschiedenen Ketten, um individuelle Unterschiede zwischen denselben möglichst auszugleichen.

Kette 17[a].

Diese wurde am 5. Dez. 1908 mittags 12 Uhr in die K.B. eingesetzt, nachdem sie während viermal 24 Stunden auf 25·0° gehalten war.

6. Dez. 12 Uhr mittags 1·41993 Volt
7. Dez. 10 Uhr Vorm. **1·41991** Volt.

10 Uhr 24 Min. wurde der Druck auf 250 Atm. erhöht.

Tabelle 14.
250 Atm. Temp. 25·0°.

Zeit	E. K. in Volt	Zeit	E. K. in Volt
10 Uhr 35 Min.	1·42213	11 Uhr 20 Min.	1·42306
45 „	1·42276	25 „	1·42306
55 „	1·42289	30 „	1·42306
11 Uhr 0 „	1·42294	35 „	1·42306
10 „	1·42301	40 „	1·42306
15 „	1·42308		

Die E.K. bei 250 Atm. ist somit **1·42306** Volt.

11 Uhr 47 Min. erhöhten wir den Druck auf 500 Atm. Tabelle 15 enthält die Resultate der Messungen.

Tabelle 15.
500 Atm. Temp. 25·0°.

Zeit	E. K. in Volt	Zeit	E. K. in Volt
11 Uhr 55 Min.	1·42476	12 Uhr 45 Min.	1·42622
12 „ 5 „	1·42544	50 „	1·42622
15 „	1·42584	55 „	1·42622
25 „	1·42602	1 Uhr 0 Min.	1·42622
30 „	1·42609	5 „	1·42622
35 „	1·42609	10 „	1·42622

Wir notieren also für 500 Atm. die E.K. **1·42622** Volt.

1 Uhr 15 Min. brachten wir den Druck auf 750 Atm.

Tabelle 16.
750 Atm. Temp. 25·0°.

Zeit	E. K. in Volt	Zeit	E. K. in Volt
1 Uhr 25 Min.	1·42812	2 Uhr 20 Min.	1·42913
35 „	1·42872	25 „	1·42915
45 „	1·42909	30 „	1·42915
2 Uhr 10 Min.	1·42913	35 „	1·42915
15 „	1·42913	40 „	1·42915

Bei 750 Atm. ist die E.K. also **1·42915** Volt. Nunmehr komprimierten wir die Kette auf 1000 Atm. (2 Uhr 45 Min.).

Tabelle 17.

1000 Atm. Temp. 25·0°.

Zeit	E. K. in Volt	Zeit	E. K. in Volt
2 Uhr 55 Min.	1·43104	3 Uhr 40 Min.	1·43210
3 „ 5 „	1·43161	45 „	1·43209
15 „	1·43189	50 „	1·43209
20 „	1·43198	55 „	1·43209
30 „	1·43204	4 Uhr 0 Min.	1·43209
35 „	1·43206		

Die E. K. bei 1000 Atm. ist somit **1·43209** Volt.

In ganz derselben Weise wurden die Ketten 18^s, 32^c und 34^c untersucht. Tabelle 18 enthält die gefundenen Werte.

Tabelle 18.

Temperatur 25·0°. E. K. in Volt.

Nummer der Kette	1 Atm.	250 Atm.	500 Atm.	750 Atm.	1000 Atm.
17^s	1·41994	1·42306	1·42622	1·42915	1·43209
18^s	1·41996	1·42323	1·42627	1·42934	1·43229
32^c	1·42000	1·42333	1·42642	1·42942	1·43235
34^c	1·42005	1·42336	1·42644	1·42941	1·43230
Mittel	1·41999	1·42325	1·42634	1·42933	1·43226

Auch bei diesen Ketten stellten wir fest, dass das Gleichgewicht sich schneller einstellt, wenn man von niedern Drucken auf höhere geht, als wenn der umgekehrte Weg befolgt wird. Stets aber erreicht man denselben Endwert.

Tabelle 19 enthält die Werte von $\frac{dE}{d\pi}$ (vgl. S. 527).

Tabelle 19.

Temperatur 25·0°.

Druck in Atm.	E. K. in Volt	$\frac{dE}{d\pi}$
1	1·41999	
		0·0000130
250	1·42325	
		0·0000124
500	1·42634	
		0·0000120
750	1·42933	
		0·0000117
1000	1·43226	

Als Mittelwert finden wir:

$$\frac{dE}{d\pi} = 1{\cdot}23 \,.\, 10^{-5} \, \frac{\text{Volt}}{\text{Atm.}},$$

doch erscheint es hier, wo die Druckkoeffizienten einen ausgesprochenen Gang aufweisen (im Gegensatz zu den Beobachtungen am Westonschen

Element, vgl. S. 527), vielleicht angemessen den Koeffizienten, der zwischen 1 und 250 Atm. ermittelt wurde, in Rechnung zu bringen, da $(v_1 - v_2)$ bei gewöhnlichem Drucke bestimmt wurde. Wir setzen also:

$$\frac{dE}{d\pi} = \mathbf{0.0000130}\,\frac{\text{Volt}}{\text{Atm.}}.$$

D. Prüfung der Gleichung $E_\pi - E_0 = \pi(v_1 - v_2)$.

39. Setzen wir nunmehr den gefundenen Wert für $v_1 - v_2$ in diese Gleichung ein, so finden wir:

$$\frac{dE}{d\pi} = 1.05 \,.\, 10^{-3} \,.\, 12.43 \,.\, 10^{-3} = \mathbf{13.0} \,.\, 10^{-6}\,\frac{\text{Volt}}{\text{Atm.}},$$

während auf elektromotorischem Wege gleichfalls $\mathbf{13.0} \,.\, 10^{-6}\,\frac{\text{Volt}}{\text{Atm.}}$ gefunden wurde.

Rechnet man mit dem Mittelwerte der Druckkoeffizienten, so ergibt sich $12.3 \,.\, 10^{-6}\,\frac{\text{Volt}}{\text{Atm.}}$. Auch hier gilt die in § 22 S. 528 gemachte Bemerkung.

Zusammenfassung.

1. In der vorliegenden Abhandlung wurde der Einfluss des Druckes (zwischen 1 und 1000 Atm.) auf die E. K. der Westonschen und Clarkschen Normalketten bei 25.0° studiert.

2. Es wurde sowohl der Druckkoeffizient der E. K. wie die Volumenänderung ermittelt, die eintritt, falls 96540 Coulombs die genannten Ketten durchfliessen.

Dabei ergab sich (unter Vernachlässigung der Kompressibilität) dass die Gleichung:

$$E_\pi - E_0 = \pi(v_1 - v_2)$$

den Tatbestand in guter Übereinstimmung mit den Messungen beschreibt.

Utrecht, van 't Hoff-Laboratorium, im Mai 1909.

Über die Adsorption von Farbstoffen.

Von

H. Freundlich und W. Neumann.

(Eingegangen am 24. 6. 09.)

Die nachfolgende Mitteilung soll eine frühere Abhandlung von Freundlich und Losev[1]): „Über die Adsorption von Farbstoffen durch Kohle und Fasern" ergänzen und in einigen Punkten berichtigen. In dieser Abhandlung war eine Reihe von Erscheinungen nicht völlig aufgeklärt worden. So hatte sich im Einklang mit frühern Beobachtungen ergeben, dass bei der Aufnahme von basischen Farbstoffen durch Kohle und Fasern eine Spaltung derselben eintritt: das Anion (meist Cl'-Ion) bleibt in der Lösung, das Farbstoffkation findet sich am Adsorbens. An Stelle des letztern ist $H^{\cdot}$-Ion in der Lösung; es war aber nicht nachgewiesen worden, ob wirklich quantitativ in äquivalenter Menge. Dann wurde die Frage angeschnitten: In welcher Form ist eigentlich der Farbstoff an der Oberfläche des Adsorbens anzunehmen, als Salz oder als freie Base? Sein Verhalten schien überhaupt schwer zu deuten. Er war allem Anschein nach unlöslich geworden; denn wenn man eine Lösung von Kristallviolett oder Neufuchsin mit Kohle völlig entfärbte, diese Kohle abfiltrierte und auswusch, so liess sich von der gefärbten Kohle in keiner Weise durch Wasser Farbstoff ausziehen. Dies wurde nun in der genannten Abhandlung so aufgefasst, als ob es im Widerspruch mit den Gleichgewichtsversuchen stände: „Es fragt sich nun, wie lassen sich diese Versuche mit den früher beschriebenen Gleichgewichtsversuchen in Einklang bringen? Dort ergab sich ja, dass, wenn man in konzentrierter Lösung adsorbieren lässt und dann verdünnt, dieselbe Konzentration erreicht wird, als wenn man gleich bei dem schliesslichen Volumen und derselben Farbstoffmenge hätte adsorbieren lassen. Da im allgemeinen aus einer konzentrierten Lösung mehr adsorbiert wird als aus einer verdünnten, muss beim Verdünnen Farbstoff von der Kohle abgegeben werden. Nach den letzterwähnten Versuchen gibt aber gefärbte Kohle an Wasser keinen Farbstoff ab."

---

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie **59, 284** (1907).

Der Widerspruch schien dadurch lösbar, dass es sich bei den Gleichgewichtsversuchen — wegen der Spaltung des Farbsalzes — um eine schwachsaure Lösung handelt, und dass die gefärbte Kohle an diese tatsächlich Farbstoff abgibt, nicht aber an reines Wasser. Nachträgliche Versuche zeigten aber, dass diese Erklärung nicht Stich hält: man braucht sehr konzentrierte Säurelösungen, um von einer in der erwähnten Weise gefärbten Kohle Farbstoff zu verdrängen; die äusserst verdünnten Säurelösungen, die bei den Gleichgewichtsversuchen in Betracht kommen, verhalten sich wie reines Wasser[1]).

Tatsächlich ist nun aber gar kein Widerspruch vorhanden, worauf der eine von uns (Neumann) aufmerksam wurde. Es ist eine notwendige Folgerung aus der Existenz eines Adsorptionsgleichgewichts, dass eine mit Farbstoff beladene Kohle, die mit einer völlig entfärbten Lösung im Gleichgewicht steht, an reines Wasser eine zur Erzeugung einer Färbung nicht ausreichende Menge Farbstoff abgibt. Die Gleichgewichtskonzentration in frisch zugegebenem, reinem Wasser müsste ja noch etwas kleiner sein als die in der mit der Kohle in Berührung gewesenen Flüssigkeit; war letztere schon unterhalb der Sichtbarkeitsgrenze, so ist es erstere erst recht.

Ein solches Missverstehen des Gleichgewichtsbegriffes, wie er in den oben zitierten Sätzen vorhanden ist, lässt sich nur damit entschuldigen, dass der Augenschein geradezu dazu verführt. Die stark mit Kristallviolett oder Brillantgrün gefärbte Kohle, die man beim Entfärben einer konzentrierten Farbstofflösung erhält, hat denselben goldglänzenden Schimmer wie die Kristalle des Farbstoffes; unwillkürlich vergleicht man beide, ist erstaunt, dass sich von der Kohle kein Farbstoff löst, während die Kristalle Wasser sofort färben, und vergisst, dass die gefärbte Kohle ja mit einer entfärbten Lösung im Gleichgewicht gestanden hatte[2]).

[1]) Bei dem Kristallviolett liegt die Sache insofern anders, als der Exponent $\frac{1}{n}$ in der Adsorptionsisotherme $\frac{x}{m} = \alpha \,.\, c^{\frac{1}{n}}$ so nahe der Null ist, dass die adsorbierte Menge von der Gleichgewichtskonzentration praktisch unabhängig ist, und die Gleichgewichtsversuche daher ihre Bedeutung verlieren; für Neufuchsin und Brillantgrün bleibt jedoch das Gesagte in Geltung.

[2]) In der Literatur findet sich eine ganze Anzahl Versuche, die die Frage nach der Existenz eines Gleichgewichts bei der Adsorption prüfen sollen, und die unzweckmässiger Weise derart angestellt wurden, dass bis zur Erschöpfung der Lösung adsorbiert wurde; wenn dann beim weitern Schütteln des Adsorbens mit Wasser praktisch nichts vom adsorbierten Stoff in Lösung trat, so zweifelte man mit Unrecht an der Existenz des Gleichgewichts. Bei derartigen Versuchen muss die Konzentration nach der Adsorption von messbarer Grösse sein.

Es war kaum nötig, die Richtigkeit dieser Anschauung nachzuprüfen, da die Gleichgewichtsversuche von Freundlich und Losev beweiskräftig genug sind. Nur zur Illustration des Verhaltens wurden folgende Versuche angestellt: Blutkohle wurde einmal mit einer Brillantgrünlösung bis zur Erschöpfung gefärbt; eine andere Probe der Kohle war so gewählt, dass die Farbstofflösung mässig gefärbt zurückblieb. Es wurde dann die Lösung von der Kohle möglichst vollständig abfiltriert. Beim Nachwaschen mit reinem Wasser war die Flüssigkeit im ersten Fall völlig farblos, im zweiten auch beim Durchfliessenlassen grösserer Mengen grün gefärbt.

Es folgt aus der richtigen Auffassung des Adsorptionsgleichgewichts, dass eine Färbung echt sein kann, ohne dass man eine besondere Bindung zwischen Faser und Farbstoff annehmen muss. Die Entfärbung des Farbbades muss nur so weit gegangen sein, dass es nicht mehr sichtbar gefärbt ist; alsdann wird die Konzentration der Farbstoffe in Waschwässern kleiner bleiben, die gefärbte Faser wird niemals „bluten".

Ferner ergibt sich, dass die Überlegungen in der Abhandlung von Freundlich und Losev, die auf der Löslichkeit des adsorbierten Farbstoffes fussen, nicht Stich halten. Es ist also die Frage, unter welchen Umständen eine Spaltung statthat, und welcher Stoff an der Oberfläche des Adsorbens vorhanden ist, nach wie vor offen; im folgenden sollen einige Versuche angeführt werden, die sie allerdings immer noch nicht völlig lösen, aber die Lösung wohl etwas fördern. In der obengenannten Untersuchung war der Hauptgesichtspunkt der, wie weit sich Kohle und Fasern auch bezüglich der Spaltung ähnlich verhalten. Man begnügte sich daher mit dem qualitativen Nachweis, dass die Übereinstimmung in dieser Hinsicht gleichfalls sehr weit geht. Es wurde nur ein quantitativer Versuch mit Kristallviolett und Blutkohle angestellt, aus dem hervorging, dass über 90% des Chlorions nach der Adsorption in der Lösung vorhanden waren. Das für das Farbstoffkation in Lösung tretende Kation wurde nicht quantitativ bestimmt; qualitativ ergab sich die Anwesenheit von $H^{\cdot}$-Ion: eine grössere Menge der Filtrate in einer Platinschale eingedampft, reagierte gegen Lackmus sauer.

Die Versuche wurden zum grössten Teil mit einem Neufuchsinpräparat wiederholt; es hatte nicht völlig die Zusammensetzung, die die Formel $C_{22}H_{24}N_3Cl$ fordert, denn der Chlorgehalt betrug nur 8·71% statt etwa 9·7%. Aber da die Abweichung in einem Sinne lag, der die Erklärung der Spaltung erschwerte, so wurde dieser Farbstoff doch unbedenklich benutzt. Die Kohle war eine Mercksche Blutkohle, die beim Glühen 9·5% Rückstand hinterliess. Entfärbte man eine ziemlich kon-

zentrierte Neufuchsinlösung mit der Kohle, so trübte sich das farblose Filtrat sehr deutlich mit Silbernitrat, es war also Spaltung eingetreten. Sie war aber nicht so weit gegangen, als im oben erwähnten Versuch mit dem Kristallviolett. Eine Lösung, die ursprünglich 0·4006 g Neufuchsin enthielt, hatte nach der völligen Adsorption durch 4·001 g Kohle einen Gehalt von 0·0131 g Chlorion; d. h. es waren 33·88 % des ursprünglich vorhandenen Chlors im Filtrat enthalten. In einem andern Falle ergab sich unter völlig analogen Versuchsbedingungen 30·44 % des ursprünglichen Chlorgehalts.

Das Filtrat reagiert, was auch bei entsprechenden Experimenten von Losev der Fall war, nicht sauer gegen Lackmus. Erst als man ca. 300 ccm von einem Filtrat einer ähnlich entfärbten Farbstofflösung in einer Platinschale auf etwa 1 ccm eindampfte, zeigte diese Flüssigkeit eine saure Reaktion. Es folgt schon hieraus, dass das $H^{\cdot}$-Ion in der Lösung dem Cl'-Ion nicht äquivalent war. Denn bei dem benutzten Lackmuspapier reagiert eine 0·0005-norm. Lösung von Salzsäure gerade nicht mehr sauer; das Filtrat hätte also eine Konzentration von über 0·001-norm haben müssen. Eine quantitative Bestimmung der im Filtrat vorhandenen $H^{\cdot}$-Ionmenge zeigte, dass sie nicht ganz 2 % der Chlorionmenge ausmachte.

Es gelang leider nicht, mit völliger Sicherheit das fehlende Kation quantitativ nachzuweisen. Wohl ergab sich zunächst, dass Calciumion einen erheblichen Teil desselben ausmacht; denn das weitgehend eingedampfte Filtrat trübte sich mit Kalilauge und gab mit Oxalation eine in verdünnter Essigsäure schwerlösliche Fällung. Aber eine halbquantitative Bestimmung des Calciumgehalts lehrte, dass die Menge lange nicht reicht, um das Chlorion zu sättigen. Die Flammenfärbung des beim Eindampfen eines gefärbten Filtrats verbleibenden Rückstandes deutete auch auf die Anwesenheit von etwas Baryum neben Calcium.

Bei den kleinen Stoffmengen, um die es sich hier immer handelt, musste jeder möglichen Fehlerquelle begegnet werden. So war es denkbar, dass eine Verunreinigung des Farbstoffes die Erscheinung verursachte: die Kohle könnte das Farbsalz adsorbieren, und in dem farblosen Filtrat verblieben dann schwach adsorbierbare Salze ($NaCl$, $CaCl_2$ u. dgl.), die den Farbstoff verunreinigten. Damit allerdings bis zu 35 % des ursprünglich vorhandenen Chlors in der Lösung sich wiederfinden könnten, hätte die Verunreinigung selbst mit einem Salz von kleinem Äquivalentgewicht beträchtlich sein müssen. Das Neufuchsinpräparat ergab beim Verbrennen und beim Abrauchen mit Schwefelsäure einen Aschenrückstand von etwas über 1 %, der in keiner Weise zur Erklärung

der Spaltung ausreicht. Zur Sicherheit wurden noch einige Versuche mit einem sehr reinen Fuchsinpräparat von Grübler ausgeführt, das etwa 1‰ Rückstand hinterliess (auch auf Ammoniak gab das entfärbte Filtrat keine ausgesprochene Reaktion); aber die Lösungen dieses Stoffes zeigten mit Kohle entfärbt eine Spaltung, die nicht geringer war wie die des Neufuchsins. Das im Filtrat befindliche Kation musste also aus der Kohle stammen.

Es spricht nun vieles dafür, dass es sich um das Kation einer organischen, stickstoffhaltigen Base handelt. Ammoniumion, an das man auch denken könnte, ist es nicht; denn ein mit Blutkohle entfärbtes Filtrat einer Neufuchsinlösung gab mit Nesslerschem Reagens eine nur schwache Reaktion und entsprach etwa einer Lösung, die nur 5 bis 10% des abgespaltenen Chlorions äquivalent war. Nun erhält man aber, wenn man die Blutkohle mit Kalilauge kocht, in einer Vorlage eine sehr starke Reaktion auf Ammoniak, und das Gleiche war der Fall, wenn man das eingedampfte, entfärbte Filtrat einer Neufuchsinlösung mit Kalilauge erhitzte. Wenn auch erst eine genauere, quantitative Untersuchung endgültigen Aufschluss geben kann, so deutet dies doch sehr darauf hin, dass es sich um eine organische Base handelt, die beim Erhitzen mit Kalilauge Ammoniak abspaltet.

In der Hoffnung, einfachere Verhältnisse zu finden, wenn anorganische Verunreinigungen möglichst ausgeschlossen waren, wurden einige quantitative Versuche mit Russ angestellt; für diesen hatten schon Freundlich und Losev qualitativ gezeigt, dass bei seiner Verwendung eine Spaltung statthat. Der zu den Versuchen benutzte Russ wurde durch Verbrennen von thiophenfreiem Benzol gewonnen; die Flamme schlug gegen einen grossen, von kaltem Wasser durchflossenen Rundkolben, an den der Russ sich niederschlug, und von dem er dann abgeschabt werden konnte. Er enthielt noch reichlich Produkte einer unvollkommenen Verbrennung, denn er war fettig und demgemäss nicht benetzbar. Um ihn von den Verunreinigungen zu befreien, wurde er in einem Rohr aus schwer schmelzbarem Glas viele Stunden lang im CO_2-Strom auf helle Rotglut erhitzt. Die Behandlung wurde beendet, sobald keine öligen Flüssigkeiten und teerartigen Produkte mehr abgegeben wurden, und der Russ zu seinem grössten Teil sich von Wasser benetzen liess. Er adsorbierte sehr viel weniger als die Blutkohle, aber es trat auch hier die Spaltung ein. So wurden 506 ccm einer Neufuchsinlösung, die 0·2113 g des Farbstoffes im Liter enthielt, mit immer neuen Russmengen — schliesslich im ganzen 18·8 g — vermengt, bis das Filtrat farblos war; es betrug nur 169 ccm, da der fein-

verteilte Russ auf dem Filter viel Flüssigkeit zurückhielt. In dem Filtrat waren 0·003106 g Chlorion vorhanden; da das entsprechende Volumen der ursprünglichen Lösung 0·01469 g enthalten hätte, so barg das farblose Filtrat 21·13% des ursprünglichen Chloriongehalts. Das Filtrat reagierte neutral, und es gelang bei den ersten orientierenden Versuchen nicht, das an Stelle des Farbstoffkations in Lösung getretene Kation festzustellen.

Es schien nun doch zweckmässiger, ein Adsorbens zu benutzen, das unter möglichst gut bekannten Bedingungen hergestellt werden konnte, bei dem vor allem das etwa als Verunreinigung vorhandene Salz bezüglich des Kations eindeutig definiert war. Arsentrisulfid empfahl sich dazu besonders: man gewinnt es in feinverteilter Form als kolloide Lösung beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine wässerige Lösung der arsenigen Säure; die einzigen möglichen Verunreinigungen sind Schwefelwasserstoff, arsenige Säure oder etwa eine thioarsenige Säure; in allen Fällen kommt aber nur das $H^{\cdot}$-Ion als Kation in Frage. Nun ist ja nach den Versuchen von Linder und Picton[1]), ferner von Whitney und Ober[2]) wohl bekannt, dass bei der Fällung eines Arsentrisulfidsols durch Elektrolyte eine Spaltung der letztern eintritt; ein Teil des Kations findet sich an den ausgefällten Arsentrisulfidflocken, und eine äquivalente $H^{\cdot}$-Ionmenge ist dafür in Lösung getreten. Es schien aber doch nicht müssig zu sein, nochmals ähnliche Versuche mit einem Farbstoff quantitativ durchzuführen: man mischte ein Arsentrisulfidsol, das in bekannter Weise[3]) hergestellt wurde, mit so viel von einer Neufuchsinlösung, dass das Sol vollständig ausgefällt wurde; die Flocken waren dann tiefrot gefärbt, die Lösung farblos oder nur ganz schwach gefärbt. Die Farbstoffmenge, die sich an den Flocken befand, war somit ohne weiteres bekannt; man brauchte nur noch im Filtrat den Gehalt an Chlor- und $H^{\cdot}$-Ion zu bestimmen. Die Flüssigkeit wurde eingedampft, in einen Teil das Chlorion mit überschüssigem $AgNO_3$ ausgefällt und der Überschuss zurücktitriert, in einem andern die Säure mit Barytwasser gemessen.

Diese Versuche wurden nun durch den Umstand erschwert, dass das Filtrat Jodlösung entfärbte, also arsenige Säure oder Schwefelwasserstoff oder beide enthielt. Man könnte glauben, dass diese Beobachtung im Widerspruch mit Versuchen von Küster und Dahmer[4]) steht,

[1]) Journ. chem. Soc. **67**, 63 (1895).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 630 (1902).
[3]) Siehe z. B. Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chemie **44**, 129 (1903).
[4]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **33**, 105 (1903).

die gefunden haben, dass die Wechselwirkung zwischen As_2O_3 und H_2S in wässeriger Lösung innerhalb der Fehler analytischer Methoden quantitativ verläuft. Aber die Mengen, um die es sich hier handelt, liegen unterhalb oder doch dicht an der Fehlergrenze der Messung der genannten Forscher. Sie finden Abweichungen bis zu 4‰. In unsern Versuchen war z. B. das Filtrat einer 0·00029-norm. Jodlösung äquivalent, es enthielt also 0·014 g As_2O_3 im Liter; da das ursprüngliche Sol 11·28 g As_2S_3 im Liter enthielt, entsprach die As_2O_3-Menge einer Zersetzung von etwa 2‰ des As_2S_3.

So klein diese Menge auch ist, so stört sie doch die Bestimmung der gleichfalls kleinen Chlor- und $H^{\cdot}$-Ionmengen merklich; immerhin lässt sich aus den Versuchen folgern, dass, wie zu erwarten war, doch nur $H^{\cdot}$-Ion an Stelle des Farbstoffkations in Lösung tritt, und dass dieses offenbar an der Oberfläche des Adsorbens von vornherein adsorbiert war. Es wurde z. B. in einem Versuch 1003·15 g As_2S_3-Sol mit 425·01 g eine Neufuchsinlösung, die 1 g des Farbstoffes im Liter enthielt, gefällt. Das Filtrat enthielt:

0·77 Millimol Chlorion im Liter,
statt 0·73 Millimol,

die sich ergeben würden, falls der Farbstoff völlig gespalten, also sein ganzer Cl-Gehalt in der Lösung verblieben wäre. Wahrscheinlich ist der gefundene Chloriongehalt beträchtlich zu gross, da auch etwas Silberarsenit mitgefällt wurde, und die Spaltung nicht ganz vollständig war; denn der Gehalt an $H^{\cdot}$-Ion ergab sich zu 0·60 Millimol im Liter[1]. Ein anderer, ähnlich ausgeführter Versuch zeigte dasselbe Resultat. Ergänzend können noch einige analoge Versuche mit Morphinchlorid statt des Neufuchsins mitgeteilt werden; es ist ja bekannt, wie wenig sich die Alkaloidsalze auch den Fasern gegenüber von den Farbstoffsalzen unterscheiden[2]. Es wurden 2168 g eines 4·812 g As_2S_3 im Liter enthaltenden As_2S_3-Sols mit 228 g einer Morphinchloridlösung gemengt, die 5 Millimole im Liter enthielt. Im Filtrat fanden sich

0·484 Millimole Chlorion im Liter,
statt 0·476 „ „ „ „,

[1] Da das Arsentrisulfidsol 11·28 g As_2S_3 im Liter enthielt, so wurden von 100 Millimol As_2S_3 2·54 Millimol Neufuchsinkation adsorbiert. Die Zahl steht in guter Übereinstimmung mit Werten, die von Linder und Picton, Whitney und Ober und ferner von Freundlich gefunden wurden; diese lagen zwischen 1·81 und 2·72 Äquivalenten Kation auf 100 Millimole As_2S_3. [Siehe Freundlich, Zeitschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 1, 32 (1907)].

[2] Siehe Willstätter, Ber. d. d. chem. Ges. 37, 3758 (1904).

wie sich bei einer völligen Spaltung des Morphinsalzes ergeben würde; ferner

$$0{\cdot}473 \text{ Millimole } H^{\cdot}\text{-Ion.}$$

Danach wäre also wirklich das Morphinsalz völlig gespalten worden. Hiermit steht im Einklang, dass dann auf 100 Millimole As_2S_3 2·69 Millimole Morphinkation im Niederschlag kämen, was, wie oben bemerkt wurde, mit den sonstigen Mengenverhältnissen durchaus stimmt.

Diese Ergebnisse der Analyse wurden noch durch einige Leitfähigkeitsversuche bestätigt. Die Summe der Leitfähigkeit einer Neufuchsinlösung und eines As_2S_3-Sols betrug vor dem Vermengen etwa $234 \,.\, 10^{-6}$ Mhos (reziproke Ohms), die des Filtrats nach dem Vermengen ergab sich zu $368 \,.\, 10^{-6}$ Mhos. Die Steigerung der Leitfähigkeit rührt natürlich von dem in die Lösung getretenen $H^{\cdot}$-Ion her. Ebenso zeigte ein Versuch mit Morphinchlorid vor dem Vermengen eine Leitfähigkeitssumme von $277 \,.\, 10^{-6}$ Mhos, nach demselben eine Leitfähigkeit von $373 \,.\, 10^{-6}$ Mhos.

Es wurde nun auch die Entfärbung von einer Neufuchsinlösung durch Kohle in entsprechender Weise verfolgt, wobei sich aber nur ergab, dass eben nicht eine entsprechende $H^{\cdot}$-Ionmenge für das Farbstoffkation in Lösung tritt. So hatte eine Neufuchsinlösung, die 1 g Farbstoff im Liter enthielt, eine Leitfähigkeit von $251 \,.\, 10^{-6}$ Mhos; die Kohle, die man zum Entfärben benötigte, erteilte dem Wasser beim Schütteln eine Leitfähigkeit von $32 \,.\, 10^{-6}$ Mhos. Das entfärbte Filtrat hatte eine von $149 \,.\, 10^{-6}$ Mhos.

Überblickt man die angestellten Versuche, so bieten die mit As_2S_3 angestellten der Deutung keine Schwierigkeit. Die Aufnahme des Farbstoffes durch das As_2S_3 ist als eine Adsorption aufzufassen. Um dies ganz sicher zu stellen, wurden einige Versuche ausgeführt derart, dass gewogene Mengen eines käuflichen As_2S_3-Pulvers mit bekannten Volumen einer Neufuchsinlösung in verschiedener Konzentration geschüttelt wurden. Es färbt sich hier, ganz wie bei der Fällung eines As_2S_3-Sols durch Neufuchsin, das As_2S_3 rot, während der Gehalt der Lösung merklich abnahm. Die Konzentration der Lösung nach der Adsorption wurde kolorimetrisch bestimmt, und zwar einfach in der Weise, dass ihre Farbe in eine Skala eingereiht wurde, die man sich aus Neufuchsinlösungen verschiedenen Gehaltes hergestellt hatte. Die Versuche sind natürlich nicht sehr genau, sie genügen aber doch, um zu zeigen, dass die Adsorptionsisotherme $\frac{x}{m} = \alpha \,.\, c^{\frac{1}{n}}$ gilt, wie die nachfolgende Tabelle erkennen lässt.

$$\alpha = 39{\cdot}1; \qquad \frac{1}{n} = 0{\cdot}380.$$

c (Milligramm im Liter)	$\frac{x}{m}$ (beob.)	$\frac{x}{m}$ (berech.)
	(Milligramm pro Gramm As_2S_3)	
0·49	2·0	2·1
12	7·8	7·3
63	14	14

Zu bemerken ist noch, dass man das As_2S_3 einmal tüchtig mit der Lösung schüttelte, es dann sich zum grössten Teil absetzen liess und schliesslich den Rest herauszentrifugierte. Ob bei längerer Einwirkung auf die erste rasche Konzentrationsabnahme noch eine weitere langsame folgt, konnte bei einem Versuch mit der Konzentration $c = 63$ nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Ganz ausgeschlossen ist es aber nicht. Immerhin müsste man doch nur mit den ersten raschen Konzentrationsänderungen rechnen; denn beim Fällen eines Sols mit der Farbstofflösung handelt es sich auch um die erste schnelle Änderung.

Es ist hiernach wohl nicht zu bezweifeln, dass die bei der Flockung auftretende Farbstoffaufnahme eine Adsorption ist. Bei der Spaltung, die dabei vor sich geht, findet sich $H^{\cdot}$-Ion statt des Farbstoffkations in der Lösung. Dieses kann offenbar nur von den Stoffen herrühren, die man zur Darstellung des As_2S_3 benutzt hat, also von Schwefelwasserstoff oder von der arsenigen Säure. Diese (eventuell eine thioarsenige Säure) wird man daher als Verunreinigung an der Grenzfläche der As_2S_3-Teilchen annehmen müssen. Man hat es demgemäss bei der Fällung nicht mit der Adsorption an einer völlig reinen Grenzfläche zu tun, sondern vielmehr mit der an einer Grenzfläche, an welcher bereits ein anderer Stoff adsorbiert ist. Nach den Untersuchungen von Michaelis und Rona[1]), Masius[2]) und B. Schultz[3]) weiss man, dass bei einer derartigen Adsorption die Adsorptionsisotherme gültig bleibt; es wird aber stets der eine Stoff durch den andern verdrängt, und zwar ist dies um so ausgesprochener, je stärker der zweite zugesetzte Stoff, mit dem ersten verglichen, adsorbiert wird. Haben beide Stoffe salzartigen Charakter, so ist wohl als sicher anzunehmen, dass auch eine verdrängende Adsorption von Ionen statthaben kann, also derart, dass das eine Ion an die Stelle des andern in die Oberfläche tritt.

---

[1]) Biochem. Zeitschr. **15**, 196 (1908).

[2]) Über die Adsorption in Gemischen, Dissertation, Leipzig 1908.

[3]) Über die Adsorption in Lösungen, Dissertation, Königsberg 1908.

Bei der Mischung des As_2S_3-Sol durch Neufuchsin liegen die Verhältnisse nun folgendermassen: das Neufuchsinkation dürfte sicher bei weitem am stärksten adsorbierbar sein; demgemäss verdrängt es das $H^{\cdot}$-Ion von der Grenzfläche. Das dort von vornherein anwesende Anion ist nicht mit Sicherheit bekannt, aber sowohl vom Anion des Schwefelwasserstoffes wie vom Anion der arsenigen Säure darf man annehmen, dass es stärker adsorbierbar ist wie das wenig adsorbierbare Chlorion; letzteres bleibt also in Lösung.

Das Verhalten der Blutkohle erklärt sich in ganz ähnlicher Weise. Auch an ihr wird man von vornherein eine Verunreinigung an der Oberfläche annehmen müssen. Es ist dies keineswegs willkürlich; man wird vielmehr allgemein sagen müssen, dass man es kaum je mit einem Adsorbens mit ganz reiner Grenzfläche zu tun hat. Die Herstellungsbedingungen sind doch fast immer derart, dass eine Adsorption irgend eines Stoffes stattfinden kann: entsteht der feste Stoff bei der Wechselwirkung zweier Stoffe in Lösung, so sind es die Ausgangsstoffe, die adsorbiert werden können; entsteht er beim Verkohlen organischer Substanz, so sind es natürlich alle möglichen organischen Stoffe, die entweder von vornherein vorhanden sind oder sich bei der Zersetzung bilden usw. Es ist ferner noch zu bedenken, wie schwer das Reinigen eines Adsorbens ist. Blosses Auswaschen führt nicht weit, da eben bei dem Adsorptionsgleichgewicht verhältnismässig beträchtliche Mengen an der Oberfläche mit sehr kleinen Konzentrationen in der Lösung im Gleichgewicht stehen. Die zuverlässigste Methode des Reinigens besteht darin, dass man das Adsorbens mit einem Lösungsmittel zusammenbringt, in dem der adsorbierte Stoff schwach adsorbiert wird, also z. B. mit einer organischen Flüssigkeit. Man hat allerdings keine Gewähr dafür, dass nicht etwas von dieser adsorbiert bleibt, wenn man das Adsorbens nachher in wässeriger Lösung benutzt. Natürlich kann man auch den adsorbierten Stoff in wässeriger Lösung durch Zusatz eines zweiten, sehr viel stärker adsorbierbaren verdrängen: aber man ersetzt dann nur eine Verunreinigung durch eine andere.

Um diesen eben erwähnten Vorgang handelt es sich nun fraglos bei der Adsorption von Farbstoffen durch Kohle. Die an der Kohle befindliche Verunreinigung hat salzartigen Charakter. Wie beim As_2S_3 verdrängt das stark adsorbierbare Farbstoffkation die von vornherein an der Oberfläche befindlichen Kationen ($H^{\cdot}$-Ion, $Ca^{\cdot\cdot}$-Ion u. a. m.), während das schwach adsorbierbare Anion des Farbstoffes (meist Cl'-Ion) in der Lösung, das unbekannte, voraussichtlich stark adsorbierbare Anion der Verunreinigung an der Kohle verbleibt.

Der Stoff, der an der Kohlenoberfläche nach der Adsorption des Farbstoffes vorhanden ist, dürfte demgemäss aller Wahrscheinlichkeit nach ein Salz des Farbstoffkations mit einem stark adsorbierbaren, voraussichtlich also organischen Anion sein. Prinzipiell ausgeschlossen ist natürlich nicht, dass es das gleichfalls stark adsorbierbare OH'-Ion ist, und dass somit die Farbbase adsorbiert ist, aber Zwingendes lässt sich für diese Anschauung nicht anführen.

Was für die Kohle gilt, gilt auch für die Fasern, denn es war ja das wesentlichste Ergebnis der Untersuchung von Freundlich und Losev, dass Kohle und Fasern sich eigentlich in jeder Einzelheit analog verhalten. Die Spaltung des Farbsalzes hat bei den Fasern ein durchaus ähnliches Gepräge wie bei der Kohle: das Farbstoffkation geht an das Adsorbens, das Anion bleibt zum grössern und kleinern Teil in Lösung; für das Farbstoffkation tritt ein in den meisten Fällen noch unbekanntes Kation von den Fasern in Lösung, während ein gleichfalls unbekanntes Anion an der Faseroberfläche ein neues Farbsalz bildet (eventuell könnte es sich auch um eine Farbbase handeln). Die Erklärung entspricht ganz der bei der Kohle gegebenen.

Es ist jetzt leicht einzusehen, wie bei dem Färbeprozess ausser der Adsorption auch chemische Vorgänge eine Rolle spielen müssen. Von der Natur des von vornherein als adsorbiert anzusehenden Salzes wird es abhängen, in welchem Sinne die Spaltung sich vollziehen wird. Hat man es — wie das bisher meist der Fall war — mit einem stark adsorbierbaren Anion und einem schwach adsorbierbaren Kation zu tun, so wird das Farbstoffkation letzteres verdrängen, und an der Grenzfläche der Fasern hat man das Salz aus Farbstoffkation und dem unbekannten stark adsorbierbaren Anion. Dieses Salz ist möglicherweise noch schwer löslich, so dass auch hierdurch die Echtheit der Färbung gesteigert wird. Bei der Adsorption eines sauern Farbsalzes wird keine Spaltung eintreten; hier wird das Farbsalz als solches adsorbiert, und zwar im allgemeinen nicht so stark wie an einer reinen oder mit einem schwach adsorbierbaren Stoff verunreinigten Grenzfläche. Das Umgekehrte würde eintreten, wenn an den Fasern von vornherein ein stark adsorbierbares Kation und schwach adsorbierbares Anion anzunehmen wäre.

Hiernach lässt sich nun auch erklären, weshalb eine „saure“ Faser (bzw. Adsorbens) vor allem basische Farbstoffe adsorbiert, eine „alkalische“ saure. Als sauer spricht man das Adsorbens an, wenn es bei der Kataphorese zur Anode wandert, oder wenn sich dies aus seiner chemischen Konstitution schliessen lässt (etwa bei Silikaten und dgl.); im letztern Fall handelt sich aber dann meist um hochmolekulare, daher voraus-

sichtlich stark adsorbierbare Anionen, und ebenso dürfte die negative Ladung bei der Kataphorese durch ein stark adsorbierbares Anion bedingt sein. So kommt es denn, dass ein basischer Farbstoff stark adsorbiert und gespalten wird, während ein saurer als solcher schwach adsorbiert wird. Genau umgekehrt liegt es bei einem basischen Adsorbens.

Man könnte eventuell jetzt schon auf Grund der vorliegenden Literatur die Färbevorgänge in ihren Einzelheiten von diesem Standpunkt aus prüfen. Zweckmässiger dürfte es sein, dies erst dann zu tun, wenn eine Untersuchung vorliegt, die gleichzeitig die Adsorption wie auch die Spaltung berücksichtigt und womöglich über die Natur des ursprünglich als adsorbiert anzunehmenden Stoffes Auskunft gibt.

Es mag noch darauf hingewiesen werden, dass der erste, eingehend untersuchte Fall einer Spaltung bei der Adsorption sich durchaus den oben entwickelten Anschauungen einordnet. Van Bemmelen[1]) zeigte, dass bei der Adsorption von Kaliumsulfat durch Braunstein eine Spaltung eintritt, und zwar tritt für einen Teil des Kaliumions $H^{\cdot}$-Ion in Lösung: es wird entsprechend weniger Sulfation adsorbiert. Man erkennt aus den Zahlen von van Bemmelen, dass sowohl für das Kaliumsulfat, das als solches adsorbiert ist, die Adsorptionsisotherme gilt als auch für das als Kaliumhydroxyd (vorausgesetzt, dass das von vornherein an der Grenzfläche vorhandene Anion das OH'-Ion war) aufgenommene Kalium. Es verhält sich also alles so, wie man es nach den Gesetzen erwarten soll, die für die Adsorption aus einem Gemisch mehrerer Stoffe gelten. Besondere Versuche lehrten ferner, dass Kaliumhydroxyd von Braunstein stärker adsorbiert wird als Schwefelsäure, was gefordert werden muss, damit eine Spaltung im erwähnten Sinn eintreten kann.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung lassen sich folgendermassen zusammenfassen:

1. Es wurde die Spaltung einiger basischer Farbstoffe (vor allem von Neufuchsin) bei der Adsorption durch Blutkohle und Russ und bei der Fällung eines Arsentrisulfidsols untersucht und ferner die Adsorption des Neufuchsins durch Arsentrisulfid in wässeriger Lösung gemessen.

2. Die Spaltung lässt sich beim Arsentrisulfid dadurch erklären, dass das Farbstoffkation Wasserstoffion von der Grenzfläche verdrängt; dies stammt daher, dass die zur Ausfällung des Sulfides nötigen Aus-

[1]) Journ. f. prakt. Chemie **23**, 324 u. 379 (1881).

gangsstoffe (H_2S und AsO_2H) zu einem gewissen Betrage von vornherein vom Arsentrisulfid adsorbiert sind. In ähnlicher Weise lässt sich die Spaltung bei der Kohle deuten.

3. Es ist ein in der Abhandlung von **Freundlich** und **Losev** unterlaufener und in der Literatur verbreiteter Irrtum richtig gestellt worden, indem darauf hingewiesen wurde, dass ein Adsorbens, das einen adsorbierbaren Stoff aus einer Lösung bis zu den Grenzen der analytischen Nachweisbarkeit entfernt hat, dem Adsorptionsgesetz gemäss an reines Wasser keine analytisch nachweisbare Menge des genannten Stoffes abgeben kann.

Leipzig, Phys.-chem. Institut d. Universität.
Braunschweig, Elektrochem. Institut d. techn. Hochschule.

Gleichgewichte in quaternären Systemen.

Das System: Wasser—Äthylalkohol—Natriumchlorid—Natriumsulfat.

Von

F. A. H. Schreinemakers und Fräulein W. C. de Baat.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 5. 09.)

A. Einleitung.

Der Grundbau des quaternären Systems wird durch die vier ternären Systeme:

Wasser—Alkohol—Natriumsulfat,
Wasser—Alkohol—Natriumchlorid,
Wasser—Natriumsulfat—Natriumchlorid,
Alkohol—Natriumsulfat—Natriumchlorid

geliefert, so dass wir erst diese in Betracht ziehen wollen.

B. Das System: Wasser—Alkohol—Natriumsulfat.

Ausser dem anhydrischen Salz Na_2SO_4 besteht noch das Hydrat $Na_2SO_4 . 10 H_2O$, das wir weiter immer Z_{10} nennen werden. In gesättigter wässeriger Lösung tritt die Reaktion:

$$Z_{10} \rightleftarrows Na_2SO_4 + \text{Lösung}$$

ein; die Umwandlungstemperatur ist durch verschiedene Forscher bestimmt; van 't Hoff und van Deventer[1]) fanden 32·6°, Cohen[2]) 32·6 und 32·8°, Verschaffelt[3]) 32·74°, Löwenherz[4]) 32·46 und 32·39°, Richards[5]) 32·484°; im folgenden setzen wir 32·5°.

de Bruyn[6]) hat das ternäre System untersucht und fand, dass in metastabilem Zustand Entmischung in zwei flüssige Schichten eintreten kann; wir haben diese Entmischung jedoch nicht in Betracht gezogen.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 185 (1887).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **14**, 53 (1894).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **15**, 437 (1894).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **18**, 70 (1895).
[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **26**, 690 (1898).
[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **32**, 98 (1900). Dissertation, Leiden 1899.

In den Figg. 1, 2 und 3 sind die bei 15, 25 und 35° bestimmten quaternären Gleichgewichte dargestellt; um sie etwas übersichtlicher zu machen, sind sie ein wenig schematisiert. Die Eckpunkte W und A des Tetraeders stellen die Komponenten Wasser und Äthylalkohol, Z_{10} auf Kante $W—Na_2SO_4$ das Hydrat $Na_2SO_4 . 10 H_2O$ dar. Die Tetraeder sind auf eine den Kanten WA und $NaCl—Na_2SO_4$ parallele Ebene projiziert[1]).

Die im quaternären System: Wasser—Alkohol—Natriumsulfat auftretenden Gleichgewichte findet man also auf der Seitenebene $W—A—Na_2SO_4$ des Tetraeders.

Bei 15° besteht die Isotherme aus den zwei Sättigungskurven ae und eh; die erste stellt die mit Z_{10}, die zweite die mit Na_2SO_4 gesättigten Lösungen dar; ihr Schnittpunkt e gibt die zugleich mit Z_{10} und Na_2SO_4 gesättigte Lösung an.

Erhöht man die Temperatur, dann bleiben diese Verhältnisse im grossen ganzen bestehen; Punkt e nähert sich jedoch Seite $W—Na_2SO_4$, da das Feld des Hydrates Z_{10} kleiner und dasjenige des Na_2SO_4 grösser wird. In Fig. 2 findet man die Isotherme von 25°. Bei 32·5°, die Umwandlungstemperatur, fallen a und e zusammen, so dass bei höhern Temperaturen die Isothermen nur noch allein aus der Sättigungskurve des anhydrischen Salzes bestehen. In Fig. 3 findet man diese für 35° gezeichnet.

de Bruyn (loc. cit.) hat verschiedene Isothermen bestimmt, nämlich für 15, 25, 36 und 45°. In Tabelle 1 geben wir seine und unsere Bestimmungen für 25°; die seinigen sind mit B bezeichnet.

Tabelle 1.

Zusammensetzungen in Gewichtsprozenten der bei 25° gesättigten Lösungen.

% Wasser	% Alkohol	% Na_2SO_4	Fester Stoff
78·1	0	21·9 (B)	Z_{10}
78·5	9·3	12·2 (B)	„
72·8	22·9	4·3 (B)	„
63·41	34·84	1·75	„
49·0	50·5	0·5	„
46·6	53·0	0·4	$Z_{10} + Z_0$
45·6	54·0	0·4 (B)	$Z_{10} + Z_0$
34·9	64·95	0·15	Z_0

Die Zusammensetzung der festen Stoffe ist mit Hilfe der Restmethode ermittelt.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 65, 564 (1909).

C. Das System: Wasser—Alkohol—Natriumchlorid.

Die Isothermen dieses Systems bestehen aus nur einer, dem festen Stoff $NaCl$ entsprechenden Sättigungskurve; diese ist in jeder der Figuren durch die auf der Seitenebene $W.A.NaCl$ liegende Kurve dg dargestellt. Aus den Löslichkeitsbestimmungen[1]) von $NaCl$ in wässerigen Alkoholen verschiedener Zusammensetzung und Temperatur sind verschiedene Isothermen abzuleiten. Es stellt d in jeder Figur die wässerige, g die alkoholische, mit $NaCl$ gesättigte Lösung dar. Da $NaCl$ in reinem Alkohol nur sehr wenig löslich ist, so muss g ganz in der Nähe des Punktes A liegen; dasselbe gilt für den Punkt h, da das anhydrische Na_2SO_4 sich nur sehr wenig in Alkohol löst. Um jedoch die Figuren übersichtlicher zu machen, haben wir h und g etwas entfernter von A gezeichnet.

D. Das System: Wasser—Natriumsulfat—Natriumchlorid.

Da oberhalb 32·5°, die Umwandlungstemperatur des Hydrates Z_{10}, nur allein das anhydrische Salz auftritt, so muss die Isotherme von 35° aus zwei Sättigungskurven bestehen. Es stellt in Fig. 3 ac die Sättigungskurve des Na_2SO_4, dc diejenige des $NaCl$ und Punkt c die zugleich mit Na_2SO_4 und $NaCl$ gesättigte Lösung dar. Erniedrigt man die Temperatur, dann tritt unterhalb 32·5° noch eine neue Sättigungskurve dazu, nämlich diejenige des Hydrates Z_{10}, so dass die Isotherme von 25° aus drei Kurven besteht. Es stellt in Fig. 2 ab die Sättigungskurve des Hydrates Z_{10}, bc diejenige des anhydrischen Na_2SO_4 und cd diejenige des $NaCl$ dar. Es ist b die zugleich mit Z_{10} und Na_2SO_4, c die mit Na_2SO_4 und $NaCl$ gesättigte Lösung.

Erniedrigt man die Temperatur noch weiter, dann nähern sich die Punkte b und c immer mehr und fallen schliesslich zusammen. Es verschwindet dann die Sättigungskurve des anhydrischen Salzes. Nennt man den Punkt, in dem b und c der Fig. 2 zusammenfallen, p, dann tritt das bei konstantem Druck nonvariante Gleichgewicht:

$$Z_{10} + Na_2SO_4 + NaCl + \text{Lösung } p$$

auf. Zwischen diesen Phasen ist nun die Reaktion:

$$Z_{10} + NaCl \rightleftarrows Na_2SO_4 + \text{Lösung } p$$

möglich, so dass die Temperatur, wobei dies Gleichgewicht auftritt, die Umwandlungstemperatur des Hydrates Z_{10} neben festem $NaCl$ ist. van 't Hoff und Meyerhoffer[2]) bestimmten diese Temperatur und fanden 17·9°.

[1]) S. Landolt-Börnstein, Tabellen, 3. Aufl., S. 587.

[2]) Ber. Berl. Akad. 1904, 1418.

Bei niedrigern Temperaturen besteht die Isotherme also wieder aus nur zwei Kurven, nämlich aus den Sättigungskurven von Z_{10} und $NaCl$. Die erste ist für 15° in Fig. 1 durch *ab*, die zweite durch *bd* dargestellt, so dass *b* die zugleich mit Z_{10} und $NaCl$ gesättigte Lösung angibt.

Die Isothermen von 10, 21·5, 25, 27, 30, 33 und 35° sind von Seidell[1]) ganz oder zum Teil bestimmt; in Tabelle 2 geben wir unsere Bestimmungen für eine Isotherme von 15°.

Tabelle 2.

Zusammensetzungen in Gewichtsprozenten der bei 15° gesättigten Lösungen.

% Na_2SO_4	% $NaCl$	fester Stoff
± 11·5	0	Z_{10}
7·86	5·42	„
5·87	11·51	„
5·23	15·97	„
5.26	21·03	„
5·64	23·39	$Z_{10} + NaCl$
2·26	25·21	$NaCl$
0	± 26·3	„

Die Löslichkeit des Z_{10} und des $NaCl$ in reinem Wasser ist durch Interpolation aus den bekannten Löslichkeiten abgeleitet. Es geht aus Tabelle 2 sofort hervor, dass der Na_2SO_4-Gehalt der mit Z_{10} gesättigten Lösungen bei zunehmendem $NaCl$-Gehalt erst ab- und danach wieder zunimmt.

E. Das System: Alkohol—Natriumsulfat—Natriumchlorid.

Die in diesem System auftretenden Gleichgewichte sind nicht experimentell bestimmt; es ist jedoch wohl klar, dass die Isothermen aus den Sättigungskurven der Komponenten Na_2SO_4 und $NaCl$ zusammengestellt sind. In den Figuren sind diese durch die Kurven *hf* und *fg* dargestellt, welche ganz in der Nähe des Punktes *A* liegen müssen.

F. Das quaternäre System.

1. Die Gleichgewichte bei 15° (Fig. 1).

Da bei dieser Temperatur Na_2SO_4, Z_{10} und $NaCl$ als feste Phasen auftreten, so muss die Isotherme aus den drei entsprechenden Sättigungsflächen bestehen. Da das anhydrische Salz Na_2SO_4 jedoch nur allein in den ternären Systemen: Wasser—Alkohol—Na_2SO_4 und Alkohol—Natriumsulfat—Natriumchlorid auftritt, so kann die entsprechende

[1]) Amer. Chem. Journ. **27**, 52—62 (1902).

Sättigungsfläche sich auch nur allein an den Seitenebenen $W-A-Na_2SO_4$ und $A-NaCl-Na_2SO_4$ anschliessen. Man erhält nun die in Fig. 1 dargestellten Verhältnisse; die mit Z_{10}, Z_0 und $NaCl$ bezeichneten Flächen sind die Sättigungsflächen von Z_{10}, Na_2SO_4 und $NaCl$.

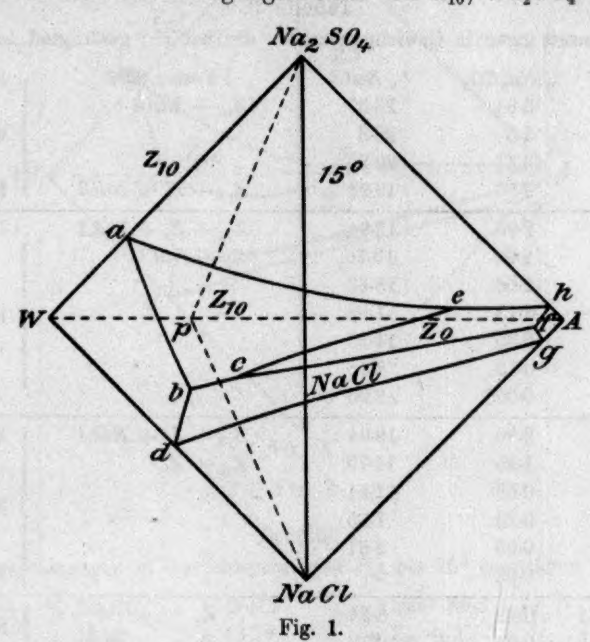


Fig. 1.

Die drei Schnittkurven der Sättigungsflächen stellen die zugleich mit zwei festen Stoffen gesättigten Lösungen dar; es ist:

bc die Sättigungskurve von $Z_{10} + NaCl$,
ce „ „ „ $Z_{10} + Z_0$,
cf „ „ „ $Z_0 + NaCl$.

Der Schnittpunkt *c* der drei Flächen stellt die zugleich mit drei festen Stoffen gesättigte Lösung dar, so dass das Gleichgewicht:

$$Z_{10} + Z_0 + NaCl + \text{Lösung } c$$

auftritt.

Im ganzen hat man also die folgenden Gleichgewichte:

$Z_{10} + L$	dargestellt durch Punkte der Fläche Z_{10},
$Z_0 + L$	„ „ „ „ „ Z_0,
$NaCl + L$	„ „ „ „ „ $NaCl$,
$Z_{10} + NaCl + L$	„ „ „ „ Kurve *bc*,
$Z_{10} + Z_0 + L$	„ „ „ „ „ *ce*
$Z_0 + NaCl + L$	„ „ „ „ „ *cf*
$Z_{10} + Z_0 + NaCl + L$	„ „ Punkt *c*.

Die Lage der drei Kurven und des Punktes *c* ist bestimmt worden; in Tabelle 3 sind diese Bestimmungen zusammengestellt; auch findet man zwei Punkte der Sättigungsfläche Z_0.

Tabelle 3.

Zusammensetzungen in Gewichtsprozenten der bei 15° gesättigten Lösungen.

% Alkohol	% Na_2SO_4	% $NaCl$	Fester Stoff	
0	5·64	23·39	$Z_{10} + NaCl$	Punkt *b*
7·13	3·5	20·8	„	Kurve *bc*
8·81	3·47	20·25	„	
9·78	2·96	19·94	$Z_{10} + Z_0 + NaCl$	Punkt *c*
9·78	2·96	19·94	$Z_{10} + Z_0 + NaCl$	Punkt *c*
10·11	2·92	19·76	$Z_0 + NaCl$	Kurve *cf*
13·69	2·06	18·63	„	
15·35	1·78	17·98	„	
24·77	0·85	14·93	„	
45·42	0·15	8·48	„	
73·86	0·008	2·05	„	
9·78	2·96	19·94	$Z_{10} + Z_0 + NaCl$	Punkt *c*
21·45	1·25	14·79	$Z_{10} + Z_0$	Kurve *ce*
30·91	0·68	11·41	„	
41·90	0·23	7·65	„	
57·64	0·03	2·67	„	
72·0	0·03	0	„	Punkt *e*
43·25	0·22	8·24	Z_0	Fläche Z_0
61·87	0·03	2·79	Z_0	

2. Die Gleichgewichte bei 25°. (Fig. 2.)

Bei Temperaturerhöhung breitet die Sättigungsfläche Z_0 sich aus; Punkt *e* verschiebt nach *a*, *c* nähert sich dem Punkte *b* und fällt bei 17·9° mit diesem zusammen. Bei noch höhern Temperaturen treten nun die in Fig. 2 für 25° dargestellten Verhältnisse ein; da die Schnittkurve *bc* der Fläche Z_{10} und $NaCl$ der Fig. 1 verschwunden ist, so gibt es keine zugleich mit Z_{10} und $NaCl$ gesättigten Lösungen mehr. Es treten also nur die folgenden Gleichgewichte auf:

$Z_{10} + L$,	L dargestellt durch Punkte der Fläche Z_{10}
$Z_0 + L$	„ „ „ „ „ „ Z_0
$NaCl + L$	„ „ „ „ „ „ $NaCl$
$Z_{10} + Z_0 + L$	„ „ „ „ „ Kurve *be*
$Z_0 + NaCl + L$	„ „ „ „ „ „ *cf*

Die zwei Kurven *be* und *cf* sind mit Hilfe der in Tabelle 4 zusammengestellten Bestimmungen leicht darzustellen; auch zwei Punkte der Sättigungsfläche Z_0 sind bestimmt worden.

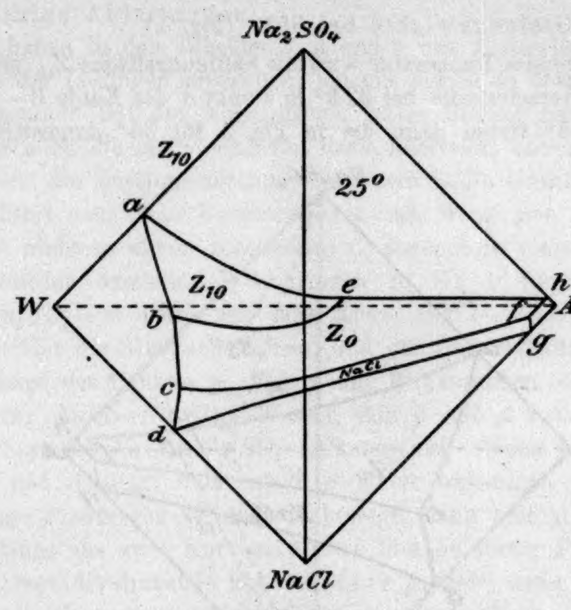


Fig. 2.

Tabelle 4.

Zusammensetzungen in Gewichtsprozenten der bei 25° gesättigten Lösungen.

% Alkohol	% Na_2SO_4	% $NaCl$	Fester Stoff	
0	15·22	13·78	$Z_{10} + Z_0$	Punkt *b*
6·24	10·10	11·82	„	Kurve *be*
11·84	6·41	10·42	„	Kurve *be*
20·33	3·26	7·95	„	Kurve *be*
29·44	1·51	5·40	„	Kurve *be*
37·62	0·69	3·35	„	Kurve *be*
53·0	0·4	0	„	Punkt *e*
0	6·85	22·85	$Z_0 + NaCl$	Punkt *c*
10·69	2·41	19·97	„	Kurve *cf*
19·09	1·26	17·11	„	Kurve *cf*
21·03	1·07	16·46	„	Kurve *cf*
31·03	0·57	13·20	„	Kurve *cf*
37·62	0·34	11·48	„	Kurve *cf*
37·88	0·34	11·12	„	Kurve *cf*
57·30	0·005	5·88	„	Kurve *cf*
72·68	0·000	2·52	„	Kurve *cf*
36·96	0·60	4·79	Z_0	Fläche Z_0
20·93	2·53	9·35	Z_0	Fläche Z_0

3. Die Gleichgewichte bei 35°. (Fig. 3.)

Bei steigender Temperatur wird die Sättigungsfläche Z_{10} fortwährend kleiner und verschwindet bei 32·5° in Punkt a der Kante $W—Na_2SO_4$; oberhalb 32·5° treten dann die in Fig. 3 für 35° dargestellten Ver-

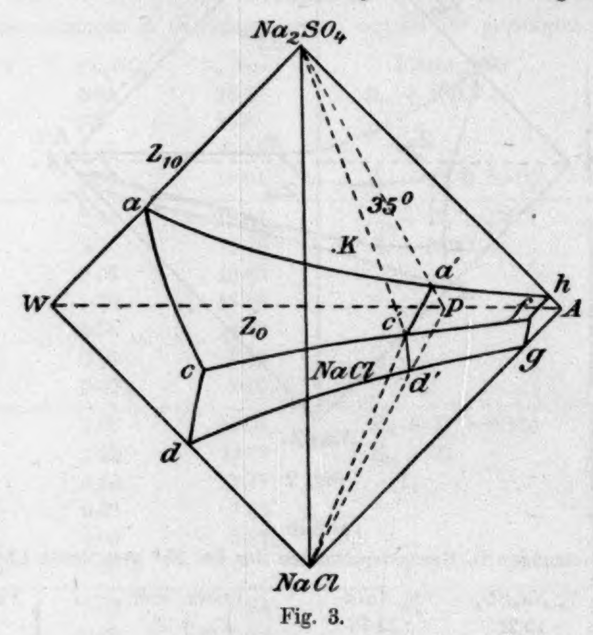


Fig. 3.

hältnisse ein. Da die Sättigungsfläche Z_{10} verschwunden ist, so gestalten die Verhältnisse sich viel einfacher als in den Figg. 1 und 2. Es treten nur noch die folgenden Gleichgewichte auf:

$Z_0 + L$,	L dargestellt durch Punkte der Fläche Z_0
$NaCl + L$	„ „ „ „ „ „ $NaCl$
$Z_0 + NaCl + L$	„ „ „ „ „ Kurve cf

Die Lage der Kurve cf folgt aus den in Tabelle 5 zusammengestellten Bestimmungen.

Tabelle 5.

Zusammensetzungen in Gewichtsprozenten der bei 35° gesättigten Lösungen.

% Alkohol	% Na_2SO_4	% $NaCl$	Fester Stoff	
0	6·14	23·44	$Z_0 + NaCl$	Punkt c
9·88	2·34	20·57	„	Kurve cf
17·72	1·30	17·86	„	
28·35	0·67	14·35	„	
36·12	0·45	12·08	„	
55·52	0·056	6·05	„	
79·94	0·019	1·39	„	

4. Einige Ableitungen.

Wir haben in den Tabellen 3, 4 und 5 nur allein die Zusammensetzungen der Lösungen angegeben; um uns jedoch zu überzeugen, dass diese wesentlich mit den angegebenen festen Stoffen gesättigt waren, haben wir auch die entsprechenden Reste analysiert und mit Hilfe der Restmethode die Zusammensetzung der festen Stoffe ermittelt. Am einfachsten führt man diese Konstruktionen aus, wenn man Flüssigkeiten und Reste nicht in einem regelmässigen, sondern in einem rechtwinkligen Tetraeder darstellt. Wir bringen in Fig. 1 durch die Kante $NaCl—Na_2SO_4$ des Tetraeders eine Ebene $NaCl—p—Na_2SO_4$; diese durchschneidet die Sättigungsflächen, und der Durchschnitt ändert sich mit der Lage des Punktes p. Fällt p mit W zusammen, dann hat man das System: $NaCl—Na_2SO_4$—Wasser, fällt p mit A zusammen, dann tritt das System: $NaCl—Na_2SO_4$—Alkohol auf. Wenn p jedoch zwischen W und A liegt, dann stellt p einen wässerigen Alkohol dar. Wenn nun p sich von W nach A bewegt, dann besteht die Schnittkurve anfangs aus zwei Kurven, wie ab und bd dieser Figur; danach (nämlich wenn die drehende Ebene Punkt c passiert) treten drei Kurven auf, und gestalten die Schnittkurven sich wie die Kurven ab, bc und cd der Fig. 2; und schliesslich, wenn die drehende Ebene den Punkt e passiert, dann weisen die Schnittkurven Formen auf wie hfg der Fig. 1 oder acd der Fig. 3.

Man kann nun auch die Frage lösen, was geschehen wird, wenn man Wasser, Alkohol, $NaCl$ und Na_2SO_4 oder $Na_2SO_4 . 10H_2O$ bei 15, 25 oder 35° zusammenbringt. Da die Verhältnisse für 35° am einfachsten sind, so werden wir erst Fig. 3 in Betracht ziehen. Um die Räume, worin das Tetraeder geteilt werden muss, zu finden, bringen wir sowohl durch Punkt $NaCl$ wie durch Na_2SO_4 eine Gerade, welche wir der Kurve cf entlang bewegen, so dass zwei Kegelmantel entstehen; wir nennen den ersten: Kegel $NaCl$, den zweiten: Kegel Na_2SO_4. Punkte innerhalb des durch die Ebene: $dgNaCl$, $cdNaCl$ und $fgNaCl$, die Sättigungsfläche $NaCl$ und den Kegelmantel $NaCl$ begrenzten Raumes stellen Komplexe dar, welche aus festem $NaCl$ und einer Lösung der Sättigungsfläche $NaCl$ bestehen. Wir nennen diesen Raum den Raum: $NaCl +$ Lösung.

In ähnlicher Weise findet man noch die Räume: $Na_2SO_4 +$ Lösung und $NaCl + Na_2SO_4 +$ Lösung.

Weiter hat man noch den durch $WAgfhacd$ dargestellten Raum der ungesättigten Lösungen. Bringt man nun die vier Komponenten, oder statt des Na_2SO_4 das Hydrat Z_{10}, zusammen, dann kann man den

Komplex durch einen Punkt darstellen. Die Lage dieses Punktes bestimmt nun, welches Gleichgewicht auftritt. Liegt er z. B. innerhalb des Raumes der ungesättigten Lösungen, dann bildet sich eine solche; liegt er innerhalb des Raumes: $NaCl$ + Lösung, dann bildet sich $NaCl$ und Lösung. Um die Zusammensetzung der Lösung zu finden, bringe man durch den Punkt und den Eckpunkt $NaCl$ eine Gerade; der Schnittpunkt dieser mit der Sättigungsfläche $NaCl$ stellt die Lösung dar.

Wenn der Punkt innerhalb des Raumes $NaCl + Na_2SO_4$ + Lösung liegt, dann bildet sich neben festem $NaCl$ und Na_2SO_4 eine mit diesen beiden Salzen gesättigte Lösung, deren Zusammensetzung man in folgender Weise finden kann. Man bringe durch die Punkte $NaCl$, Na_2SO_4 und den den Komplex darstellenden Punkt K eine Ebene, welche Kante WA in p schneidet; der Schnittpunkt c' dieser Ebene mit Kurve cf stellt dann die gesuchte Lösung dar, und man kann nun auch leicht die Verhältnisse der drei Phasen finden, in denen der Komplex sich zerlegt. Wenn K innerhalb des Sektors $Na_2SO_4 . c'a'$ liegt, dann teilt der Komplex sich in Na_2SO_4 und eine Lösung der Kurve $c'a'$; diese Lösung wird durch den Schnittpunkt der Kurve $c'a'$ mit der Geraden $Na_2SO_4 . K$ dargestellt. Ähnliches gilt, wenn K innerhalb des Sektors $NaCl . c'd'$ liegt.

In ähnlicher Weise kann man auch die Frage für 25 und 15° lösen.

Man kann noch viele andere Fragen lösen; nimmt man z. B. eine ternäre Lösung oder einen ternären Komplex, und fügt man die vierte Komponente oder eine diese Komponente enthaltende Verbindung hinzu, dann kann man sich fragen, welche Lösungen und Komplexe auftreten werden. Es ist nun klar, dass man, da der Komplex eine Gerade durchläuft, nur die Lage dieser in bezug auf die hiervor besprochenen Räume und Sättigungsflächen zu bestimmen hat, was wieder leicht auszuführen ist.

Leiden, Anorg. Chem. Laboratorium,
10. Mai 1909.

Zur Frage nach der Temperaturabhängigkeit der Valenz in heterogenen Systemen.

Von

Wilhelm Biltz.

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 26. 4. 09.)

Seit der Zeit, als man sich mit der Auffassung hatte vertraut machen müssen, dass die Wertigkeit keine konstante Eigenschaft der Elementaratome sei, sondern von Fall zu Fall wechsele, wurde die Frage nach der Ursache dieses Wechsels dahin beantwortet, dass er zunächst durch die Natur der verbundenen Elementenpaare bedingt sei, und dass er ferner von der Temperatur und dem Drucke abhänge. Wie indessen die Wertigkeit eines Elementes einem andern oder einer Gattung von andern gegenüber von der Temperatur und dem Drucke beeinflusst wird, darüber ist Zusammenhängendes bisher noch nicht bekannt.

Es handelt sich bei dieser Aufgabe darum, zunächst für ein verschiedenwertig auftretendes Element die Grenzen zu ermitteln, innerhalb derer es eine konstante Valenz zeigt, und dann diese Wertigkeitsgrenzen miteinander zu vergleichen. Die Schwierigkeit, die ohne Einführung von Hypothesen nicht überwindbar zu sein scheint, liegt für eine grosse Anzahl von Verbindungen darin, dass Grenzen dieser Art nicht existieren, sondern Valenzstufen verschiedenen Grades durch homogene Gleichgewichte miteinander verknüpft sind, also bei verschiedenen Temperaturen und Drucken nebeneinander vorkommen. Nach der kinetischen Theorie kann als Ausdruck für die Energie der innern Molekularbewegung der Begriff der „Molekültemperatur" eingeführt werden. Einem bei fortschreitender Vergrösserung der innern Molekularenergie mit Aufspaltung des Moleküles verbundenen Valenzabfall der konstituierenden Atome entspräche also auch hier ein ganz bestimmter Temperaturgrenzpunkt. Allerdings ist dieser nicht gleich der wirklich gemessenen Temperatur des reagierenden Systems; diese würde nach Maxwell als eine Funktion der verschiedenen, um einen

mittlern Wert verteilten Molekültemperaturen aufzufassen sein. Das Fehlen einer mit der Valenzänderung korrespondierenden Grenztemperatur im homogenen System wäre demnach nur scheinbar, und das Nebeneinanderbestehen von Molekülen mit verschiedenwertigen Atomen wäre bedingt durch das Nebeneinanderbestehen verschieden temperierter Moleküle. Es würde die Aufgabe sein, jene molekulare Grenztemperatur zu ermitteln, die nicht überschritten werden kann, ohne dass Dissociation eintritt. Auf chemische Probleme ist der Begriff der Molekültemperatur bereits von Pfaundler[1]) in einer wenig bekannt gewordenen Arbeit über die Charakterisierung der dynamischen Natur chemischer Gleichgewichte und von van 't Hoff[2]) zur Erklärung der Kinetik monomolekularer Gasreaktionen angewandt worden. Im vorliegenden Falle wurde die Schwierigkeit der Aufgabe selbst noch erhöht durch den Mangel an einer grössern Anzahl vollständig untersuchter Spezialfälle.

Günstiger liegt die Aufgabe da, wo verschiedene Wertigkeitsstufen durch heterogene, vollständige Gleichgewichte verknüpft sind, wo also eine kleine Änderung der Temperatur oder des Druckes einen vollständigen Übergang der einen Form in die andere zur Folge haben kann. Vollständige Gleichgewichte dieser Art finden sich zahlreich unter den Sauerstoffverbindungen der Metalle, wo als Phasen höheres Metalloxyd, niederes Metalloxyd und Sauerstoff oder Metalloxyd, Metall und Sauerstoff auftreten; letzteres, wenn wir die Betrachtung bis auf das Nullwerden der Metallsauerstoffvalenz ausdehnen, zugleich also die Frage nach der mehr oder minder edlen Natur der Metalle mit hineinbeziehen. Weitere Beispiele bieten die Ammoniak- und Kristallwasserverbindungen der Salze, bei welchen, um die Wernersche Ausdrucksweise zu gebrauchen, die Nebenvalenzen auf ihren Temperaturkoeffizienten zu prüfen sind. Nun hat freilich Nernst[3]) prinzipiell betont, wie wenig die vollständigen Gleichgewichte zur reinen Herausarbeitung allgemeiner Wahrheiten geeignet sind, und dies in der Kompliziertheit dieser Phänomene begründet, die durch das zufällige Zusammenwirken sehr verschiedenartiger Faktoren bedingt ist. Man muss infolgedessen den Einfluss dieser, das „Urphänomen" verhüllenden Komplikationen unschädlich zu machen versuchen, indem man sie jedesmal konstant hält. Unter jedesmal den gleichen äussern Bedingungen wird ein ungetrübter Vergleich verschiedener Erscheinungen hier, wie sonst, mög-

---

[1]) Pogg. Ann. **131**, 55 (1867).

[2]) Vorlesungen I, 187 (1898). Vgl. auch Billitzer, Wiener Monatsh. **25**, 757 (1904).

[3]) Theoretische Chemie, 626 (1907).

sein. Im vorliegenden Falle lag diese Ausschaltung komplizierender Faktoren durch Betrachtung der Wertigkeit jedesmal eines Stoffes gegenüber einer Stoffgattung schon im Wesen der Aufgabe selbst. So lassen sich bei der Abhängigkeit der Valenz von der Natur des Elementen- oder Stoffpaares wohl die Wertigkeiten z. B. zwischen den Metallen und Sauerstoff in ihren jedesmal gleichbedingten heterogenen Gleichgewichten in Beziehung setzen, nicht aber ohne weiteres mit den Valenzen zwischen andern Stoffpaaren vergleichen.

Im folgenden habe ich das über Oxyde, Ammoniakate und Hydrate verwertbare experimentelle, durch Überschlagsrechnungen ergänzte Material zusammengestellt und zugesehen, ob sich hieraus eine plausible Orientierung hinsichtlich des Temperaturkoeffizienten der Valenz ergibt.

I. Oxyde[1]).

Erwärmt man ein Metalloxyd bei konstantem Sauerstoffdrucke, so tritt bei einer bestimmten Temperatur vollständige Dissociation in ein niederes Oxyd oder in das freie Metall und Sauerstoff ein. Die Gesamtheit aller zugehörigen Grenzpunkte von Temperatur und Druck ergeben die Dissociationskurve des zerfallenden Oxydes, die durchaus einer Dampfspannungskurve zu vergleichen ist. Die Kurven der Dissociationstensionen trennen somit die Existenzgebiete der einzelnen Oxyde, und ich möchte sie im folgenden zur anschaulichen Kennzeichnung ihrer Bedeutung Wertigkeitsgrenzen nennen. In der Figur 1 sind die Wertigkeitsgrenzen zwischen Kupfer und Sauerstoff gezeichnet; als Abszissen dienen die Temperaturen in Celsiusgraden, als Ordinaten die Drucke in Atmosphären. Die Tensionskurve des Kupferoxydes bildet die rechte Grenze des Existenzgebietes dieses Stoffes; es folgt das Beständigkeitsgebiet des Kupferoxyduls, das durch seine Tensionskurve von dem Gebiete getrennt ist, in dem die Wertigkeit des Kupfers gegen Sauerstoff Null ist, also beide unverbunden nebeneinander existieren. Bei dem Partialdrucke des atmosphärischen Sauerstoffes z. B. würde bei 1010° Kupferoxyd in Oxydul übergehen, und bei 1670° Kupferoxydul den Rest Sauerstoff verlieren. Die Kurven werden im allgemeinen um so weniger steil, je höher das Temperaturgebiet ist, in dem sie liegen.

Vergleicht man Punkte der Wertigkeitsgrenzen von gleichem Sauerstoffdruck, so erhält man in der Zusammenstellung der zu-

[1]) Der Inhalt dieses Abschnittes ist zum Teil in erweiterter Form bereits in den Nachrichten der Kgl. Ges. der Wiss. zu Göttingen veröffentlicht. Mathem. physik. Klasse 1908, 31. Okt.

gehörigen Temperaturen die gesuchte Abhängigkeit von Valenz und Temperatur, also die Daten für eine Valenzisobare.

Wie man sieht, ist die Feststellung der Wertigkeitsgrenzen zunächst eine Aufgabe rein experimenteller Natur, und in der Tat sind

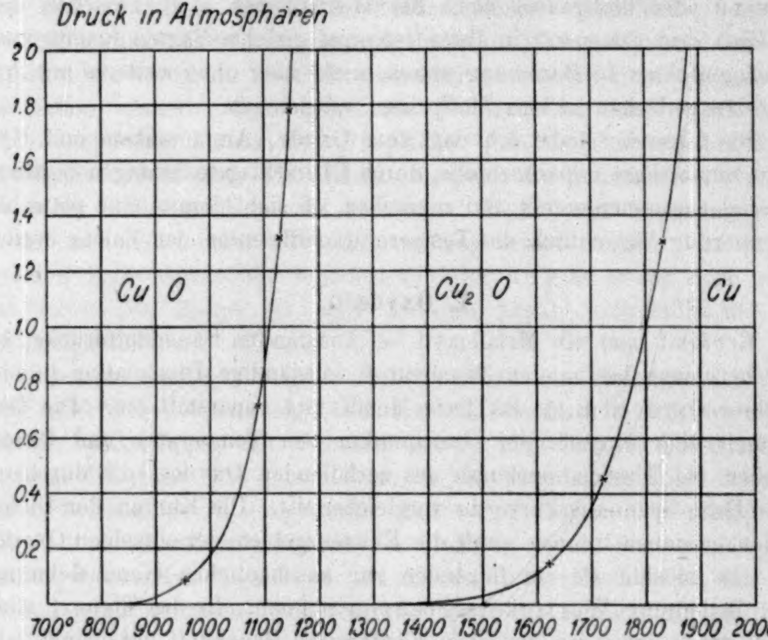


Fig. 1.

wir bereits besonders durch die Arbeiten Lothar Wöhlers im Besitze wertvollen Materials, das allerdings zum weitaus grössten Teile auf die leicht zerfallenden Oxyde edlerer Metalle beschränkt ist. Der direkten Bestimmung der vollständigen Wertigkeitsgrenzen schwer reduzierbarer Oxyde dürften sich kaum überwindbare Schwierigkeiten entgegenstellen, da bei einigermassen beträchtlichen Sauerstoffdrucken die Dissociationstemperaturen höher werden, als die Gefässmaterialien aushalten. Indirekte experimentelle Wege würden hier, wie jüngst Sackur[1]) in einer allgemeinern Darstellung erläutert hat, zum Ziele führen. In Ermanglung zahlreicherer solcher mittelbarer Messungen sind wir indessen auf den Weg der Rechnung angewiesen.

Nernst[2]) hat gezeigt, dass man auf Grund seines Wärmetheorems

[1]) Die chemische Affinität, Braunschweig 1908, S. 60 ff.

[2]) Nachr. d. Kgl. Ges. d. Wiss. zu Göttingen. Math.-physik. Kl. 1906.

für heterogene Gleichgewichte zu einem Näherungsausdruck gelangen kann, in welchem die Variabeln unserer Wertigkeitsgrenzen in Abhängigkeit von der Dissociationswärme und den chemischen Konstanten eines Mols des vergasten Stoffes stehen. Bezeichnet p den Dissociationsdruck in Atmosphären, T die absolute Dissociationstemperatur, Q die Dissociationswärme in g-Kalorien und C die chemische Konstante, so gilt annähernd die Beziehung:

$$\log p = -\frac{Q}{4{\cdot}57\,T} + 1{\cdot}75 \log T + C.$$

C ist für Sauerstoff 2·8. Sind die Bildungswärmen der Oxyde oder ihre Dissociationswärmen bekannt, so sind die Wertigkeitsgrenzen berechenbar. Wir gewinnen auf diesem Wege eine Vorstellung auch von den Existenzgebieten sehr stabiler Oxyde, wobei freilich zu berücksichtigen ist, dass manche der so errechneten Kurven nicht vollständig realisierbar sind, weil zum Teil bei den fraglichen Temperaturen Schmelzen und Vermischung oder Vergasung der Oxyde oder der Metalle eintritt; die gefundenen Temperaturen sind dann nur Rechengrössen. Beträchtliche Fehler werden ferner durch die Unsicherheit vieler kalorimetrischer Messungen bedingt, zumal die Reaktionswärmen multipliziert in die Rechnung eingehen.

Da die Nernstsche Gleichung bisher nur an wenigen Oxydgleichgewichten geprüft ist, werden als Belege zunächst einige Beispiele dieser Art mitgeteilt werden, bei denen die aus Tensionswerten berechneten Dissociationswärmen mit kalorimetrisch oder anderweitig ermittelten Daten verglichen sind.

1. Zerfall von Palladiumoxydul.

Lothar Wöhler[1]) hat die Sauerstofftensionen des Palladiumoxyduls nach der statisch manometrischen Methode gemessen. In der folgenden Tabelle sind die aus einigen seiner Werte berechneten Dissociationswärmen neben den Temperatur- und Druckwerten angegeben. Die Wärmemengen werden der Kürze halber stets nach grossen Kalorien gerechnet. Die Zahlen unterhalb des Striches entstammen einer zweiten, unabhängigen Versuchsreihe Wöhlers.

T	p	Q
1013°	0·054	43·2
1126	0·70	42·7
1150	1·01	42·8
1029	0·088	42·9
1133	0·94	42·3
	Mittel	42·8

[1]) Z. f. Elektroch. 11, 836 (1905).

Da Q die zur Entbindung eines Moleküls Sauerstoff nötige Wärmemenge ist, so wird die Dissociationswärme eines Moleküls Palladiumoxydul:

$$PdO = Pd + O$$

gleich —21·4 Kal. Thomsen fand 22·7. Nach der van 't Hoffschen Gleichung berechnete Wöhler aus einigen Messungspaaren bei 22·8 und 25·4 Kal. liegende Wärmemengen.

2. Zerfall von Iridiumdioxyd.

Wöhler[1]) berechnete nach van 't Hoff aus mehrern Druckwerten seiner Kurve als Dissociationswärme pro Mol Dioxyd 49·3 Kal. Nach Nernst ergab sich der nahegelegene Wert 52 Kal.

3. Zerfall von Silberoxyd.

Einige Werte der Kurve bei hohen Drucken hat Lewis[2]) gemessen und aus diesen nach van 't Hoff die Sauerstofftension bei 25° berechnet. Wir finden, wie oben:

T	p	Q
298°	5×10^{-4}	14·2
575	20·5	16·6
598	32	16·8
718	207	18·0

Die Dissociationswärmen steigen hier merklich mit der Temperatur. Für 25° folgt:

$$Ag_2O = Ag + O - 7{\cdot}1\ \text{Kal.}$$

in Übereinstimmung mit der Messung Berthelots, die 7·0 ergab und in guter Annäherung an die kritisch von Lewis gesichteten Wärmemengen, deren Mittel 6·34 ist.

4. Übergang von Baryumsuperoxyd in Baryumoxyd.

Die Tension von Baryumsuperoxyd hat Le Chatelier[3]) statisch gemessen. Aus einigen seiner Werte folgt:

T	p	Q
943°	0·105	38·7
1023	0·447	39·4
1063	0·882	39·5
	Mittel	39·3

[1]) Z. f. Elektroch. **14**, 97 (1908).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 449 (1906).

[3]) Compt. rend. **115**, 655 (1892).

Hieraus ergibt sich, auf Zimmertemperatur extrapoliert, die Wärmeentwicklung:

$$BaO_2 = BaO + O - 17{\cdot}5 \text{ Kal.}$$

Dieser Wert stimmt nicht mit dem Berthelotschen[1]), auch von Landolt und Börnstein aufgenommenen, 12·1, überein. Die Berthelotsche Zahl ist indessen, wie Ostwald[2]) gezeigt hat, infolge der Einbeziehung einer falschen Lösungswärme unrichtig. Der von Ostwald neuberechnete Wert 17·2 schliesst sich dem thermodynamisch berechneten sehr viel besser an. Ebenso der jüngst von de Forcrand[3]) gefundene Wert 18·36.

Die Zusammenstellung der gefundenen und berechneten Wärmemengen bestätigt übersichtlich die Gültigkeit der Nernstschen Formel auf dem Gebiete der Metalloxydgleichgewichte[4]).

Reaktion	Q nach *Nernst* ber.	Q anderweitig gef.
$PdO = Pd + O$	$-21{\cdot}4$	$-22{\cdot}7$
$IrO_2 = Ir + O_2$	-52	$-49{\cdot}3$
$Ag_2O = Ag + O$	$-7{\cdot}1$	$-7{\cdot}0$
$BaO_2 = BaO + O$	$-17{\cdot}5$	$-17{\cdot}2$

Die Daten für die Wertigkeitsgrenzen werden im folgenden, nach steigender Höhe der Zersetzungstemperaturen des niedrigsten Oxyds geordnet, aufgeführt.

1. Palladiumoxyde.

a) Übergang von Palladiumoxyd in Palladiumoxydul.

Der Wärmeverbrauch berechnet sich aus den Thomsenschen Bildungswärmen der hydratischen Oxyde, die denen der wasserfreien gleichgesetzt werden.

$$2\,PdO_2 = 2\,PdO + O_2 - 15{\cdot}4 \text{ Kal.}$$

T	t	p
400°	127°	0·085
425	152	0·29
450	177	0·89
465	192	1·66

Für den Sauerstoffdruck einer Atmosphäre findet man durch Interpolation aus der Kurve die Dissociationstemperatur $t = 180°$, welcher

[1]) Ann. Chim. Phys. [5] 6, 212 (1875).

[2]) Lehrbuch der allgemeinen Chemie II$_1$, 256, 257 (1893).

[3]) Ann. Chim. Phys. [8] 15, 433 (1908).

[4]) Ein weiteres Beispiel vgl. bei O. Sackur, Die chemische Affinität, Braunschweig 1908, S. 65.

Wert, aus dem Verhalten des Palladiumdioxyds zu schliessen[1]), vermutlich zu hoch ist.

b) Zerfall von Palladiumoxydul in die Elemente.

Die Kurve ist von Wöhler[2]) gemessen. Nach dem oben erhaltenen Mittelwerte der aus dieser berechneten Dissociationswärmen ergänzen wir die Kurve über ein weiteres Druckgebiet.

$$2\,PdO = 2\,Pd + O_2 - 42{\cdot}8 \text{ Kal.}$$

T	t	p
950°	677°	0·014
1080	807	0·28
1160	887	1·23
1170	897	1·48

Bei $p = 1$ dissociierte Palladiumoxyd bei 180°, Palladiumoxydul dissociiert bei 875°.

2. Kupferoxyde.

a) Übergang von Kupferoxyd in Kupferoxydul.

Die Messung der Tension des Kupferoxyds wird nach L. Wöhler durch die Bildung fester Lösungen der Oxyde erschwert[3]). Wöhler berechnet nach van 't Hoff die Kurve aus dem besten Werte $t = 960°$, $p = 50$ mm und der Thomsenschen Reaktionswärme: $2\,CuO = Cu_2O + O - 33{\cdot}5$ Kal. Nach Nernst finden wir aus Wöhlers Zahlen zwar konstante Dissociationswärmen, die aber statt 33·5 im Mittel nur 26·2 betragen. Da die von Wöhler gemessene Tension nicht sehr weit von der Wahrheit entfernt sein dürfte, empfiehlt es sich, unter Verzicht auf den kalorimetrischen Wert mit der aus jener Tension berechneten Dissociationswärme die Kurve zu ergänzen.

$$4\,CuO = 2\,Cu_2O + O_2 - 52{\cdot}4 \text{ Kal.}$$

T	t	p
1233°	960°	0·066
1323	1050	0·41
1360	1087	0·71
1400	1127	1·32
1420	1147	1·78

Für die Zersetzung von Kupferoxyd in Luft, $p = 0{\cdot}21$, finden wir die Temperatur $t = 1010°$.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **57**, 398 (1908).
[2]) Z. f. Elektroch. **11**, 836 (1905); vgl. ebenda **12**, 781 (1906).
[3]) Z. f. Elektroch. **12**, 781 (1906); **15**, 34 (1909).

Mit Hilfe der Dulongschen Dissociationswärme $4\,CuO = 2\,Cu_2O + O_2 - 70$ Kal. hat Stahl[1]) jüngst diese Wertigkeitsgrenze berechnet, aus welcher der sicherlich zu hohe Wert $t = 1406^\circ$ folgt.

b) Zerfall von Kupferoxydul in die Elemente.

Nach Thomsen gilt:

$$2\,Cu_2O = 4\,Cu + O_2 - 81{\cdot}6 \text{ Kal.}$$

Daraus folgt:

T	t	p
1900°	1627°	0·14
2000	1727	0·45
2100	1827	1·29
2300	2027	8·4

In Luft dissociiert Kupferoxydul demnach bei 1670°. Stahl, der dieselbe Rechnung mit dem gleichen Resultat durchführte, gibt an, dass diese Zersetzungstemperatur mit den Erfahrungen, die an Mansfelder Kupferraffinieröfen gemacht wurden, gut zu vereinbaren ist.

3. Bleioxyde.

a) Übergang von Bleisuperoxyd in Mennige.

Debray[2]) fand, dass Bleisuperoxyd, in Luft auf 350° erhitzt, zunächst Bleisesquioxyd, Pb_2O_3, liefert, das bei weiterem Verweilen in Mennige übergeht. Der Wärmeverbrauch bei der Dissociation: Bleisuperoxyd-Mennige berechnet sich auf Grund dieser Angabe nach Nernst zu 23·8 Kal., wonach die Wertigkeitsgrenze berechnet wurde.

$$3\,PbO_2 = Pb_3O_4 + O_2 - 23{\cdot}8 \text{ Kal.}$$

T	t	p
550°	277°	0·015
623	350	0·21
700	427	2·19

b) Übergang von Mennige in Bleioxyd.

Die Tension der Mennige ist von Le Chatelier[3]) nach der statischen Methode bestimmt worden. Aus seinen Daten folgen die nachstehenden Dissociationswärmen:

T	t	p	Q
718°	445°	0·0066	32·7
773	500	0·079	31·6
828	555	0·24	32·2
		Mittel	32·2

$$2\,Pb_3O_4 = 6\,PbO + O_2 - 32{\cdot}2 \text{ Kal.}$$

[1]) Metallurgie 4, 685 (1907).
[2]) Compt. rend. 86, 513 (1878).
[3]) Bull. Soc. chim. [3] 17, 791 (1897).

Zur Ergänzung der Tensionskurve fügen wir noch das hieraus berechnete Wertepaar, $t = 640^0$; $p = 1{\cdot}86$, hinzu.

Das Existenzgebiet der Mennige liegt bei $p = 0{\cdot}21$ zwischen 360 und 550°, was durchaus dem Rezepte entspricht, nach dem man zur Darstellung der Mennige Bleioxyd an der Luft auf 500° erhitzen soll.

Eine weitere Kontrolle dieser Wertigkeitsgrenzen $PbO_2|Pb_3O_4$ und $Pb_3O_4|PbO$ ermöglicht der Vergleich mit der kalorimetrisch von Tscheltzow[1]) bestimmten Dissociationswärme:

$$PbO_2 = PbO + O - 12{\cdot}1 \text{ Kal.}$$

Die thermodynamisch aus den Tensionskurven erhaltenen Wärmemengen gestatten die Berechnung dieser Dissociationswärme in guter Übereinstimmung wie folgt:

$$6\,PbO_2 = 2\,Pb_3O_4 + 4\,O - 47{\cdot}6 \text{ Kal.}$$
$$2\,Pb_3O_4 = 6\,PbO + 2\,O - 32{\cdot}2 \text{ Kal.}$$
$$6\,PbO_2 = 6\,PbO + 6\,O - 79{\cdot}8 \text{ Kal.}$$
$$PbO_2 = PbO + O - 13{\cdot}3 \text{ Kal.}$$

c) Zerfall von Bleioxyd in die Elemente.

$$2\,PbO = 2\,Pb + O_2 - 100{\cdot}6 \text{ Kal. (Thomsen).}$$

T	t	p
2000°	1727°	0·0038
2300	2027	0·13
2500	2227	0·87
2600	2327	2·04

Stahl berechnete die entsprechenden Werte, deren höhere bei der niedrigen Verdampfungstemperatur des Bleioxyds unmittelbar nur als Rechengrössen gelten dürfen.

4. Kobaltoxyde.

a) Übergang von Kobaltoxyduloxyd in Kobaltoxydul.

Die Dissociationstemperatur ist von Foote und Smith[2]) gemessen worden. Für $p = 0{\cdot}21$ ergab sich $t = 905^0$. Nach Nernst berechnet sich hieraus die Reaktionswärme:

$$2\,Co_3O_4 = 6\,CoO + O_2 - 47{\cdot}6 \text{ Kal.}$$

T	t	p
1100°	827°	0·045
1200	927	0·32
1250	977	0·78
1300	1027	1·74

[1]) Compt. rend. **100**, 1458 (1885).

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1344 (1908).

b) Zerfall von Kobaltoxydul in die Elemente.

$$2\,CoO = 2\,Co + O_2 - 127{\cdot}6\text{ Kal.}$$ (Dulong).

T	t	p
2750°	2477°	0·046
2900	2627	0·17
3100	2827	0·80
3200	2927	1·58
3250	2977	2·24

5. Eisenoxyde.

a) Übergang von Eisenoxyd in Eisenoxyduloxyd.

Nach P. T. Walden[1]) erreicht Eisenoxyd bei 1350° den Sauerstoffdruck der Luft. Hieraus folgt die Dissociationswärme:

$$6\,Fe_2O_3 = 4\,Fe_3O_4 + O_2 - 67{\cdot}5\text{ Kal.}$$

Le Chatelier[2]) fand kalorimetrisch den viel höhern Wert 88·8 Kal. Unter Zugrundelegung der Waldenschen Zahl folgt für die Wertigkeitsgrenze:

T	t	p
1500°	1227°	0·032
1600	1327	0·15
1700	1427	0·58
1750	1477	1·07
1800	1527	1·95

b) Zerfall von Eisenoxyduloxyd in die Elemente.

Zur schätzungsweisen Ermittlung der Zerfallstemperatur dient die von Le Chatelier gemessene Dissociationswärme:

$$\tfrac{1}{2}\,Fe_3O_4 = 1\tfrac{1}{2}\,Fe + O_2 - 134{\cdot}7\text{ Kal.}$$

T	t	p
2800°	2527°	0·021
3040	2767	0·16
3200	2927	0·53
3320	3047	1·20
3380	3107	1·78

An diesem Beispiel wird recht deutlich, wie relativ schwach die Wertigkeitsgrenzen in sehr hohen Temperaturgebieten ansteigen. Dem Steigen der Tension von 0·2 auf 0·4 Atmosphären entspricht hier ein Temperaturzuwachs von ca. 80°, während hierfür bei der Dissociation von Palladiumoxydul ein solcher von ca. 40° und bei dem Palladiumdioxyd ein solcher von 15° genügte.

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1350 (1908).

[2]) Compt. rend. **120**, 623 (1895).

6. Manganoxyde.

a) Übergang von Mangandioxyd in Mangansesquioxyd.

Dieses Gleichgewicht haben R. J. Meyer und K. Rötgers[1]) nach der dynamischen Methode in Luft und in reinem Sauerstoff gemessen. Nach Nernst berechnet sich daraus der Wärmeverbrauch.

T	t	p	Q
803°	530°	0·21	31·4
838	565	1·00	30·3
		Mittel	30·9

$$4\,MnO_2 = 2\,Mn_2O_3 + O_2 - 30{\cdot}9\ \text{Kal.}$$

Mit diesem Mittelwert wird die Wertigkeitsgrenze ergänzt.

T	t	p
750°	477°	0·065
803	530	0·21
838	565	1·00
860	587	1·20

b) Übergang von Mangansesquioxyd in Manganoxyduloxyd.

Nach den Messungen von Meyer und Rötgers folgt, wie oben:

T	t	p	Q
1213°	940°	0·21	49·2
1363	1090	1·00	51·6
		Mittel	50·4

$$6\,Mn_2O_3 = 4\,Mn_3O_4 + O_2 - 50{\cdot}4\ \text{Kal.}$$

Ergänzt ergibt sich:

T	t	p
1160°	887°	0·045
1213	940	0·21
1280	1007	0·42
1363	1090	1·00
1400	1127	2·69

Vergleicht man die aus diesen Dissociationswärmen berechnete Zahl für den unmittelbaren Übergang von Dioxyd in Oxyduloxyd mit dem kalorimetrischen Wert Le Chateliers[2]), so findet man eine beträchtliche Abweichung: 35·8 gegen 48·0 Kal. Wir bevorzugen die einwandfreien direkten Messungen Meyers und Rötgers gegenüber der Rechnung mit der kalorimetrischen Zahl, die zu wesentlich höher gelegenen Wertigkeitsgrenzen führen würde.

Für den Zerfall von Manganoxydul in die Elemente würde sich nach der Le Chatelierschen Dissociationswärme 181·6 Kal. für $p = 1$ der extreme Wert $t =$ ca. 4050° ergeben.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **57**, 104 (1908).

[2]) Compt. rend. **122**, 80 (1896).

Zur Zeichnung der Valenzisobaren stellen wir die Gleichgewichtstemperaturen für den Sauerstoffdruck einer Atmosphäre[1]) zusammen, die durch Interpolation aus den nach den mitgeteilten Daten gezeichneten Wertigkeitsgrenzen ermittelt wurden.

	T	t
PdO_2/PdO	453°	180°
PdO/Pd	1148	875
CuO/Cu_2O	1383	1110
Cu_2O/Cu	2073	1800
PbO_2/Pb_3O_4	663	390
Pb_3O_4/PbO	888	615
PbO/Pb	2513	2240
Co_3O_4/CoO	1261	988
CoO/Co	3133	2860
Fe_2O_3/Fe_3O_4	1743	1470
Fe_3O_4/Fe	3298	3025
MnO_2/Mn_2O_3	843	570
Mn_2O_3/Mn_3O_4	1363	1090

Die Anordnung nach steigender Zersetzungstemperatur des niedrigsten Oxyds ist zugleich die absteigende Ordnung für den Edelmetallcharakter. Eine Kontrolle für die Reihenfolge unserer Zahlen hat man in der Spannungsreihe, die ja die entsprechende Anordnung aufweisen muss. Nimmt man noch Silber mit der Reduktionstemperatur $T = 488^0$; $p = 1{\cdot}0$ und Quecksilber mit der mittlern Reduktionstemperatur $T = 723^0$; $p = 1{\cdot}0$[2]) hinzu, so ergibt sich eine übereinstimmende Folge.

	T	ε Volt
Ag	488°	— 0·771
Hg	723	— 0·753
Cu	2073	— 0·329
Pb	2513	+ 0·151
Co	3133	+ 0·232
Fe	3298	+ 0·344
Mn	4050	+ 1·075

In der Kurventafel der Valenzisobaren (vgl. Fig. 2) sind die absoluten Temperaturen der vorletzten Tabelle als Abszissen gewählt. Als Ordinaten dienen die Valenzen, und zwar in dem Sinne, dass rechts neben den Temperaturvalenzpunkten immer diejenige Wertigkeitsform unbeständig ist, die durch die links an der Ordinatenachse abzulesende

[1]) Nimmt man statt $p = 1$, z. B. $p = 0{\cdot}21$, so ändert sich im folgenden Vergleich nichts Wesentliches.

[2]) Berechnet nach Pélabon, Compt. rend. **128**, 825 (1899).

Zahl bezeichnet ist. Links des Punktes 4/453 ist also Palladium vierwertig, rechts davon nicht mehr; rechts von dem Punkte 2/1148 ist Palladium nicht mehr zweiwertig; rechts von 3/1363 ist Mangan nicht mehr dreiwertig usf. Naturwissenschaftlichen Sinn haben auf diesen Kurven also nur die Punkte, in welchen jene die einer möglichen Wertigkeit entsprechende Horizontale schneiden (Valenzschnittpunkte).

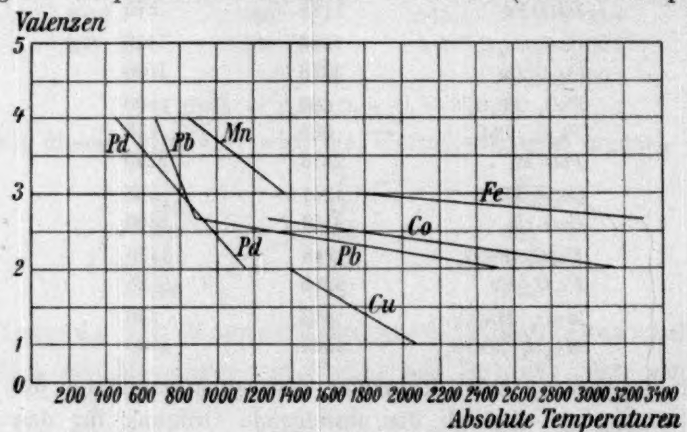


Fig. 2.

Allen betrachteten Elementen ist gemeinsam, dass ihre Valenz mit steigender Temperatur fällt.

Vergleicht man die sieben Valenzisobaren unter sich, so fällt auf, dass das Ansteigen der Valenzisobaren in den Valenzschnittpunkten um so stärker ist, je niedriger die Temperatur des Valenzschnittpunktes ist. Die Nebeneinanderstellung der absoluten Temperaturen und der Neigungswinkel mit ihren Tangenten zeigt dies aufs deutlichste, und zwar wachsen die Tangenten in niedrigern Temperaturen relativ stärker, als in höhern. Neben den Temperaturen stehen die Bezeichnungen der zugehörigen Isobaren geklammert.

T	$tg\,\alpha$	α
3298° (*Fe*)	0·085	5°
3133 (*Co*)	0·14	8
2513 (*Pb*)	0·17	10
2073 (*Cu*)	0·58	30
1363 (*Mn*)	0·77	38
1148 (*Pd*)	1·15	49
888 (*Pb*)	2·4	68

In der ersten Publikation dieser Regel[1]) wurde ein grösseres, aber kritisch weniger gesichtetes Versuchsmaterial betrachtet; es trat damals

[1]) Nachr. d. K. Ges. d. Wiss. zu Göttingen. Mathem.-phys. Kl. 1908, 31. Okt.

die gleiche Beziehung hervor, wenn man die Zugehörigkeit von Temperatur und Neigungsgrösse statistisch ordnete.

Besonders auffällig ist es, dass die absolute Grösse der Wertigkeit keine wesentliche Rolle spielt. Die Neigung der Valenzisobare scheint gänzlich unabhängig davon zu sein, ob z. B. ein einwertiges Metall oder ein dreiwertiges in eine höhere Wertigkeitsstufe übergeht. Alle von derselben Temperatur aus ansteigenden Valenzisobaren müssen danach dieselbe Neigung besitzen. Belege hierfür werden bei den Hydraten mitgeteilt.

Für ein Element mit mehr als zwei Wertigkeitsstufen folgt aus unserer Regel, dass die Isobare, nachdem sie von dem untersten Valenzschnittpunkte zum nächstfolgenden angestiegen ist, in diesem ihre Richtung ändert, und zwar der niedrigern Temperatur entsprechend stärker ansteigt, als vorher. In einem noch höhern Valenzpunkte findet abermals Richtungsveränderung im selben Sinne statt usf. Eine solche Valenzisobare stellt also eine mehrfach geknickte, mit steigender Temperatur immer flacher verlaufende Gerade dar. Ein Beispiel für drei verschiedene Valenzen findet sich beim Blei, wo in der Tat diese Beziehung erfüllt ist. Die Temperaturdifferenzen, welche die Existenzgebiete höherer Oxyde bezeichnen, sind also kleiner, als die bei den niedern Oxyden. Wenn man berücksichtigt, dass nach der Gleichung für die Berechnung vergleichbarer Affinitäten $A = -\mathrm{RT} \ln p$, für gleiche Druckwerte die Zersetzungstemperatur eine der Affinität proportionale Grösse ist, so bedeutet die Verkleinerung der Existenzgebiete mit wachsender Absättigung des Metalls eine abnehmende Affinität des Metallatoms zum Sauerstoff. Je weiter die Oxydation von ihrem Endziele — Überführung des Metalls in die höchste Oxydationsstufe — entfernt ist, desto grösser ist die Affinität des Vorganges. Ein solcher Schluss, der sich hier als Sonderfall einer allgemeinern Regel bietet, ist bereits mehrfach[1]) u. a. auch auf Grund der Wärmetönungen selbst[2]) gezogen worden, soweit man jene als exaktes Mass der Affinität ansehen konnte.

Ausser diesen Oxyden gibt es noch zwei, anscheinend kleinere Klassen von Oxyden, die der Regel nicht folgen.

Zur ersten Klasse gehören die Oxyde, die endotherm aus den höhern Oxyden und Metall entstehen. Ein Beispiel ist das Iridium-

[1]) Abegg, Versuch einer Theorie der Valenz und der Molekularverbindungen Christiania, Videnskabsselskabets Skrifter 1. Mathem.-naturw. Kl. 1902, Nr. 12.

[2]) Thomsen, Thermochemische Untersuchungen III, 525 (1883); Berthelot Thermochimie I, 214 (1897); vgl. auch Billitzer, Wiener Monatshefte 25, 758 (1904).

sesquioxyd, das nach L. Wöhler in Iridiumdioxyd und Iridiummetall zerfällt[1]). Beim Erhitzen des Dioxyds erfolgt also kein systematischer Abbau zu Sesquioxyd oder zu Oxydul. Vielmehr besitzen hier die niedern Oxyde einen höhern Sauerstoffdruck, als das höchste Oxyd, das demnach am beständigsten ist. Die gleichen, den normalen entgegengesetzten Verhältnisse trifft man nach den jüngsten Beobachtungen Wöhlers[2]) beim Platin. Platinoxyd (PtO_2) zersetzt sich nicht in Pt_2O_3 oder PtO, sondern zerfällt direkt in die Elemente.

Zur zweiten Klasse gehören einige niedere Oxyde, deren Wärmetönung beim Übergange in das höhere Oxyd und Metall nahezu Null ist, und deren Wertigkeitsgrenzen gegenüber dem Gebiete der unverbundenen Elemente mit denjenigen gegenüber den höhern Oxyden nahezu oder völlig zusammenfallen. Es gehören diese Oxyde also zu den Verbindungen „ohne merkliche thermochemische Existenzberechtigung". Nach Delépine und Hallopeau[3]) dissociieren die Wolframoxyde mit folgendem Wärmeverbrauch:

$$2/3\ WoO_3 = 2/3\ Wo + O_2 - 130\cdot8\ \text{Kal.}$$
$$2\ WoO_3 = 2\ WoO_2 + O_2 - 129\cdot8\ \text{Kal.}$$
$$WoO_2 = Wo + O_2 - 131\cdot4\ \text{Kal.}$$

Aus der Gleichheit der Dissociationswärmen folgt nach Nernst die Gleichheit der Dissociationstemperaturen. Man kann also Wolframtrioxyd nicht ohne Vorsichtsmassregeln durch systematisches Reduzieren zu Dioxyd abbauen, denn dieses besitzt neben Sauerstoff gleichen Druckes kein eigentliches Gebiet stabiler Existenz, sondern man muss die Reaktionsgeschwindigkeit so einrichten, dass man den Versuch unterbrechen kann, wenn die dem Dioxyd entsprechende Gewichts- oder Farbänderung eingetreten ist. Diese Arbeitsvorschrift von Berzelius entspricht jener thermochemischen Folgerung. Offenbar liegen die Verhältnisse beim Molybdän ganz gleich, bei welchem ein unvorsichtiges Fortsetzen der Reduktion von Trioxyd unmittelbar zu Metall führt.

Ein drittes Beispiel bietet das Zinn.

$$2\ SnO_2 = 2\ SnO + O_2 - 131\ \text{Kal.}$$
$$2\ SnO = 2\ Sn + O_2 - 136\ \text{Kal.}$$

Die Wärmemengen weichen prozentual so wenig voneinander ab, dass es verständlich wird, warum man das Zinnoxydul als stabile

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **57**, 336 (1908).
[2]) Z. f. Elektroch. **15**, 129 (1909).
[3]) Compt. rend. **129**, 600 (1899).

Zwischenstufe weder bei der Oxydation des Zinns, noch bei der Reduktion des Zinndioxyds erhält.

II. Ammoniakate.

Die Literatur über die Tensionen der Anlagerungsprodukte von Ammoniak an Salze ist ziemlich reich, hier indessen nur zum Teil verwertbar, weil verhältnismässig selten Messungsreihen über eine grössere Anzahl verschiedener, zu demselben Salze gehöriger Ammoniakverbindungen ausgeführt wurden. Vielfach sind unmittelbar die Dissociationstemperaturen für den Ammoniakdruck einer Atmosphäre angegeben, so dass man sich die Berechnung der vollständigen Wertigkeitsgrenzen ersparen konnte. Wo das nicht der Fall war, wurde entweder graphisch interpoliert oder unter Zugrundelegung der chemischen Konstanten für Ammoniak 3·3 nach Nernst aus den vorliegenden Temperatur- und Druckwerten Q berechnet und danach die Tensionskurve ergänzt. Die Genauigkeit der hier verwendeten Zahlen ist wohl durchweg grösser, als die bei den Oxyden erreichte. Indessen würden grössere Fehler, wie sie dort noch zulässig erschienen, hier das Bild völlig entstellen, weil das ganze in Frage kommende Temperaturgebiet sich nicht über einige Tausend Grade, sondern nur über einige Hundert erstreckt.

1. Chlorsilberammoniakate.

Die Tension der Verbindungen $AgCl.3\,NH_3$ und $AgCl.1{\cdot}5\,NH_3$ ist von Isambert[1]) gemessen. Benutzt man den Valenzabfall 1·5 zwischen beiden Verbindungen, so ordnet sich die Valenzisobare nicht befriedigend in die weiter unten gegebene Kurvenschar ein. Es scheint jedoch, dass man die Molekularformeln verdoppeln muss und die Verbindungen $(AgCl)_2.6\,NH_3$ und $(AgCl)_2.3\,NH_3$ zu schreiben hat. Die Bindung des Ammoniaks ginge somit von einem bimolekularen Chlorsilber als Einheitskörper aus, und der Valenzabfall betrüge drei. Vermeidet man so die gebrochene Valenzzahl, so erhält man einen vorzüglichen Anschluss an die übrigen Isobaren. Aber auch unabhängig hiervon spricht die Tatsache, dass beide Verbindungen nur im festen Zustande bestehen, während in Lösung Diamminsilberionen, $Ag(NH_3)^{\cdot}_2$, vorliegen[2]), dafür, dass es sich bei der Bildung jener Ammoniaktypen um eine von einem polymeren Chlorsilber ausgehende Valenzbetätigung handelt.

---

[1]) Vgl. Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chemie II_2, 530 (1902).

[2]) Bodländer, Dedekind-Festschrift 1901, 174.

Wir benutzen für $p = 1$ die Dissociationstemperaturen:

$$(AgCl)_2 . 6\,NH_3 \qquad T = 293^0$$
$$(AgCl)_2 . 3\,NH_3 \qquad T = 341^0$$

2. Chlorkupferammoniakate.

Die Dissociationstemperaturen finden sich in einer Zusammenstellung von de Forcrand[1]).

$$CuCl_2 . 6\,NH_3 = CuCl_2 . 4\,NH_3 + 2\,NH_3; \quad p = 1, \quad T = 363^0.$$
$$CuCl_2 . 4\,NH_3 = CuCl_2 . 2\,NH_3 + 2\,NH_3; \quad p = 1, \quad T = 413^0.$$

Über den völligen Zerfall des Kupferchloridammoniaks über das Diammin hinaus scheint nichts Quantitatives bekannt zu sein.

3. Chlorcalciumammoniakate.

Die Werte für $CaCl_2 . 8\,NH_3$ und $CaCl_2 . 4\,NH_3$ wurden nach Isambert interpoliert; der Wert für $CaCl_2 . NH_3$ findet sich bei de Forcrand.

$$CaCl_2 . 8\,NH_3 = CaCl_2 . 4\,NH_3 + 4\,NH_3; \quad p = 1, \quad T = 305^0.$$
$$CaCl_2 . 4\,NH_3 = CaCl_2 . 2\,NH_3 + 2\,NH_3; \quad p = 1, \quad T = 315^0.$$
$$CaCl_2 . 2\,NH_3 = CaCl_2 + 2\,NH_3; \quad p = 1, \quad T = 453^0.$$

4. Chlorzinkammoniakate.

Die Tensionen sind unabhängig von Isambert und Kuriloff[2]) gemessen worden. Die Temperaturen für $p = 1$ findet man nach Isambert durch Interpolation, nach Kuriloff durch Extrapolation mit Hilfe der Nernstschen Formel. Für das Hexammin ergab sich $T = 332$ und 336, für das Tetrammin 363 und 363, für das Diammin 544 und 558. Es herrscht also befriedigende Übereinstimmung. Wir benutzen die Werte von Isambert.

5. Chlorcadmiumammoniakate.

Eine Anzahl von Tensionen ist durch Kuriloff gemessen worden. Wir benutzen die dem Drucke $p = 1$ am nächsten liegenden Werte. Bei dem Hexammin ergibt sich aus $p = 331{\cdot}0$ mm, $t = 20^0$ die Dissociationswärme 10·69 Kal. Bei dem Tetrammin aus $p = 1002$ mm, $t = 78^0$ die Dissociationswärme 12·24 Kal. Bei dem Diammin aus $p = 361{\cdot}1$ mm, $t = 216^0$ die Dissociationswärme 18·61 Kal. und bei dem Monammin aus $p = 4{\cdot}53$ mm, $t = 216^0$ die Dissociationswärme

[1]) Ann. Chim. Phys. [7] 28, 545 (1903).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 15, 344 (1897) Ref. Mémoire de l'Acad. Imp. des sciences de St. Pétersbourg [8] I, 1.

22·88 Kal. Nach Nernst berechnen sich hieraus die Dissociationstemperaturen für $p = 1$ Atmosphäre.

$$CdCl_2 . 6\,NH_3 = CdCl_2 . 4\,NH_3 + 2\,NH_3; \quad T = 306^\circ.$$
$$CdCl_2 . 4\,NH_3 = CdCl_2 . 2\,NH_3 + 2\,NH_3; \quad T = 346.$$
$$CdCl_2 . 2\,NH_3 = CdCl_2 . NH_3 + NH_3; \quad T = 508.$$
$$CdCl_2 . NH_3 = CdCl_2 + NH_3; \quad T = 611.$$

Aus den im folgenden zusammengestellten Grenztemperaturen ergeben sich die Valenzisobaren (Fig. 3), die genau so, wie bei den

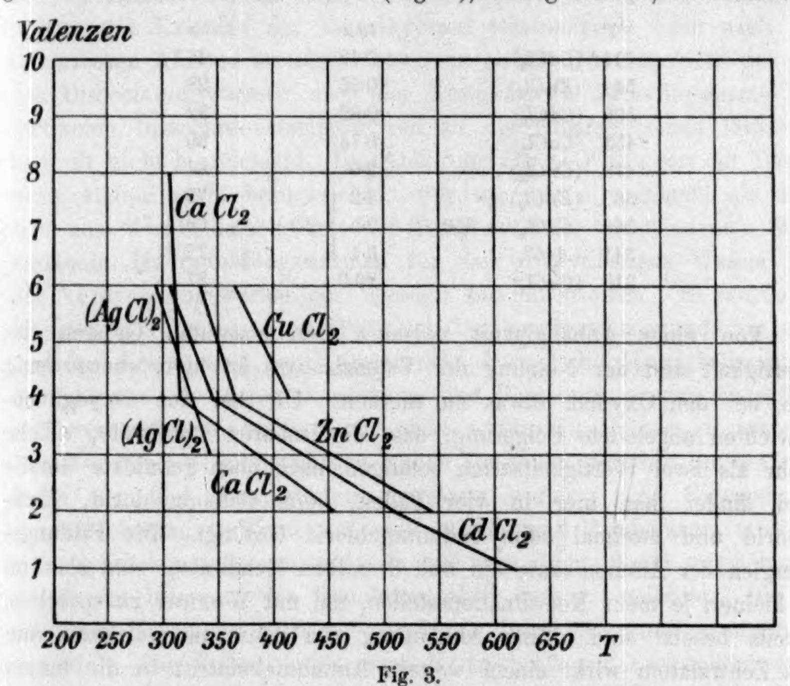


Fig. 3.

Oxydgleichgewichten, nur dem kleinern Temperaturbereiche entsprechend in einem andern Massstabe gezeichnet sind.

	T	t
$(AgCl)_2 . 6\,NH_3/(AgCl)_2 . 3\,NH_3$	293°	20°
$(AgCl)_2 . 3\,NH_3/AgCl$	341	68
$CuCl_2 . 6\,NH_3/CuCl_2 . 4\,NH_3$	363	90
$CuCl_2 . 4\,NH_3/CuCl_2 . 2\,NH_3$	413	140
$CaCl_2 . 8\,NH_3/CaCl_2 . 4\,NH_3$	305	32
$CaCl_2\ 4\,NH_3/CaCl_2 . 2\,NH_3$	315	42
$CaCl_2 . 2\,NH_3/CaCl_2$	453	180
$ZnCl_2 . 6\,NH_3/ZnCl_2 . 4\,NH_3$	332	59
$ZnCl_2 . 4\,NH_3/ZnCl_2 . 2\,NH_3$	363	90
$ZnCl_2 . 2\,NH_3/ZnCl_2 . NH_3$	544	271

	T	t
$CdCl_2 . 6\,NH_3 / CdCl_2 . 4\,NH_3$	306	33
$CdCl_2 . 4\,NH_3 / CdCl_2 . 2\,NH_3$	346	73
$CdCl_2 . 2\,NH_3 / CdCl_2 . NH_3$	508	235
$CdCl_2 . NH_3 / CdCl_2$	611	338

Die Neigungswinkel der Valenzisobaren wachsen, wie man sieht, auch hier mit sinkender Temperatur des untern Valenzschnittpunktes.

T			$tg\,\alpha$		α	
611°	($CdCl_2$)		0·49		26°	
544	($ZnCl_2$)		0·55		29	
508	($CdCl_2$)		0·62		32	
453	($CaCl_2$)		0·73		36	
413	($CuCl_2$)		2·0		64	
363	($ZnCl_2$)	} 350	3·2	} 2·9	73	} 71
346	($CdCl_2$)		2·5		68	
341	($AgCl_2$)		3·1		72	
315	($CaCl_2$)		20·0		87	

Von einer Abhängigkeit zwischen den absoluten Grössen der Wertigkeit und der Neigung der Valenzisobare ist hier, ebensowenig wie bei den Oxyden, etwas zu merken. Die bei den Oxydgleichgewichten abgeleitete Folgerung, dass die Isobaren für Stoffe, welche mehr als zwei Wertigkeitsarten betätigen, nach oben geknickte Gerade sind, findet man hier in vier Fällen, beim Calciumchlorid, Zinkchlorid und zweimal beim Cadmiumchlorid bestätigt. Die Bildungsenergien der Ammoniakate ein und desselben Metallsalzes sind also um so kleiner, je mehr Koordinationsstellen, um mit Werner zu sprechen, bereits besetzt sind. Eine Anhäufung von Ammoniakmolekülen um das Zentralatom wirkt einem weitern Ammoniakeintritt in die innere Sphäre entgegen. Die Zersetzungstemperaturen der höhern Ammoniakate liegen somit nahe benachbart, ihre präparative Unterscheidung wird hierdurch erschwert und ein Übersehen von Zwischenstufen mittlern Ammoniakgehaltes befördert.

Für die Grössen der Existenzbereiche verschiedener Verbindungen ein und desselben Stoffes kannte man bisher keine regelmässigen Beziehungen. Die Differenzen der Zersetzungstemperaturen der Cadmiumchloridammoniakate betragen 40°, 162°, 103°. Die Regel, der sie folgen, ergibt sich aus der Valenzisobare der Fig. 3, die der Tatsache Rechnung trägt, dass bei den beiden ersten Temperaturdifferenzen der Valenzunterschied je zwei Einheiten, bei der letzten nur eine Einheit ausmacht.

III. Salzhydrate.

Für die Salzhydrate liegen sehr zahlreiche, aber vielfach sehr verschieden wertvolle Angaben über Hydratationswärmen und Tensionen vor. Eine hohe Genauigkeit oder zum mindesten eine gute Vergleichbarkeit der Werte war hier besonders vonnöten, da die Dissociationstemperaturen sich auf ein noch engeres Gebiet zusammendrängen, als bei den Ammoniakaten. Nur solche Hydratreihen wurden benutzt, für welche die Existenz der Einzelhydrate tensimetrisch oder nach der thermischen Analyse zweifellos erwiesen steht. Der Anschluss der aus den Dissociationswärmen nach der Nernstschen Näherungsformel berechneten Dissociationstemperaturen an die tensimetrischen Werte ist hier oft nicht hinreichend. Die Änderung der Q-Werte mit der Temperatur konnte nicht berücksichtigt werden, um so weniger, als diese sich aus den beiderseits mit der Temperatur in verschiedenem Sinne variabeln Hydratbildungswärmen für Salz und flüssiges Wasser und der Verdampfungswärme des Wassers zusammensetzen. Es wurde infolgedessen vorgezogen, ausschliessich Tensionswerte zugrunde zu legen und aus diesen nach der Nernstschen Formel die Wertigkeitsgrenzen zu ergänzen. So waren Grundlagen und Berechnungsweise einheitlich, und vergleichbare, wenn auch nicht exakte Ergebnisse zu erhoffen. Aus demselben Grunde wurden solche Tensionen gewählt, die bei möglichst ähnlichen Temperaturen gemessen waren. Eine Extrapolation der errechneten Q-Werte auf eine gemeinsame Temperatur, etwa 0°, wäre wünschenswert gewesen; da sie aber nicht immer möglich war, wurde im Interesse der Gleichmässigkeit darauf verzichtet. Die gemessenen Tensionen betragen nur kleine Bruchteile einer Atmosphäre; es würde eine Extrapolation nach Nernst bis auf Atmosphärendruck eine weite Entfernung aus dem Erfahrungsgebiet bedingen. Man käme für $p = 1$ vielfach zu Zahlen, die unterhalb 100° liegen, also zu unmöglichen Werten. Als Vergleichsdruck wurde daher 0·1 Atmosphäre gewählt.

1. Magnesiumsulfathydrate.

Die Tension von Magnesiumsulfatheptahydrat ist von Frowein[1]) und Lescoeur[2]) gemessen worden. Die beiderseitigen Werte stimmen gut überein. Wir ermitteln aus den Lescoeurschen Werten die Wärme für die Dissociation in Hexahydrat und Wasserdampf.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 13 (1887).

[2]) Ann. Chim. Phys. [6] **21**, 540 (1890).

t	p mm	Q
10°	3·4	13·37
20	7·5	13·43
30	15·9	13·46
		13·42

Für die weitere Entwässerung des Hexahydrats ergibt sich nach Lescoeur entsprechend:

t	p mm	Q
20°	2·5	14·06
30	4·5	14.22
		14·14

Hieraus folgt für $p = 0{\cdot}1$:

$$T_7 = 323^\circ \qquad t_7 = 50^\circ$$
$$T_6 = 338 \qquad t_6 = 65$$

wobei die Indices der Temperaturzeichen die Anzahl Wassermoleküle des sich zersetzenden Salzes bedeuten sollen.

2. Strontiumchloridhydrate.

Die Tensionen des Hexahydrats sind von Frowein[1]) und Andreae[2]) bestimmt worden. Nach Frowein berechnen sich folgende Dissociationswärmen:

t	p mm	Q
14·75°	3·294	13·62
25·66	7·822	13·68
34·66	15·332	13·71
		13·67

Nach Andreae ergibt sich:

t	p mm	Q
19·7°	5·61	13·58
29·9	11·84	13·64
37·55	19·86	13·68
		13·63

Unter Zugrundelegung des Mittelwertes 13·65 folgt für $p = 0{\cdot}1$

$$T_6 = 328^\circ;\ t_6 = 55^\circ.$$

In guter Übereinstimmung mit den Daten von Frowein und Andreae stehen auch die von Lescoeur[3]) gefundenen Werte. Die von diesem Autor gemessenen Spannungen des Dihydrates dürften daher mit den benutzten des Hexahydrates vergleichbar sein.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 12 (1887).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **7**, 260 (1891).
[3]) Ann. Chim. Phys. [6] **19**, 539 (1890).

t	p mm	Q
20°	1·8	14·26
40	5·6	14·59
		14·42

woraus folgt: $T_2 = 345°$: $t_2 = 72°$.

3. Dinatriumorthophosphathydrate.

Zugrunde gelegt werden die Tensionsmessungen von Müller-Erzbach[1]). Für das Dodekahydrat hatte schon vorher Frowein[2]) Messungen ausgeführt, denen sich der Müller-Erzbachsche Wert gut anschliesst.

Hydrat	t	p mm	Q		für $p = 0·1$ T	t
12 H_2O	18·2°	11·7	13·07		317°	44°
7 H_2O	20·2	10·2	13·25	13·21	319	46
	10·8	5·23	13·16			
2 H_2O	18·5	ca. 0·95	14·53		346	73

4. Calciumnitrathydrate.

Die Tensionen bei $t = 30°$ sind von Lescoeur[3]) gemessen worden.

Hydrat	p mm	Q	für $p = 0·1$ T	t
4 H_2O	4·4	14·23	341°	68°
3 H_2O	3·6	14·34	343	70
2 H_2O	2·7	14·52	346	73

5. Calciumchloridhydrate.

Die Tensionen sind von Roozeboom[4]) und Müller-Erzbach[5]) bestimmt worden. Für das Hexahydrat und Tetrahydrat zeigen die beiderseitigen Ergebnisse sehr befriedigende Übereinstimmung. Das Dihydrat hat Roozeboom nur bei relativ hohen Temperaturen gemessen, weswegen sich aus seinen Zahlen für Q ein höherer Wert berechnet, als nach Müller-Erzbach. Wir bevorzugen der bessern Vergleichbarkeit halber dessen Werte.

Hydrat	t	p mm	Q		für $p = 0·1$ T	t
6 H_2O	15·5°	2·47	13·83		331°	58°
4 H_2O	15·0	1·47	14·08	14·14	338	65
	33	5·98	14·20			
2 H_2O	15	0·64	14·57		347	74

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **19, 150** (1896).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **1, 362** (1887).
[3]) Ann. Chim. Phys. [6] **21, 524** (1890).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **4, 43** (1889).
[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **21, 545** (1896).

6. Zinksulfathydrate.

Die Spannungen des Heptahydrates und Hexahydrates haben Frowein[1]) und Müller-Erzbach[2]) mit gleichem Ergebnisse gemessen. Für das Monohydrat existiert nur eine ziemlich unsichere Angabe von Müller-Erzbach.

Hydrat	t	p mm	Q	für $p = 0{\cdot}1$ T	t
$7H_2O$	18·6°	8·8	13·26	320°	47°
$6H_2O$	20·2	8·8	13·35	322	49
H_2O	18·0	ca. 0·3	15·2	361	88

7. Magnesiumchloridhydrate.

Wir verwenden die Tensionswerte nach Lescoeur[3]), die allerdings bei ziemlich hoher Temperatur gemessen sind.

Hydrat	t	p mm	Q		für $p = 0{\cdot}1$ T	t
$6H_2O$	37·5°	2·0	15·10	15·3	365°	92°
	64·5	10	15·42			
$4H_2O$	100	30	16·37		388	115

8. Kupfersulfathydrate.

Hier liegen zahlreiche neuere Messungen vor. Andreae[4]) wies mit grosser Genauigkeit die Existenz der Hydratationsstufen mit $5\,H_2O$ $3\,H_2O$ und $1\,H_2O$ nach, bestimmte aber nur relative Spannungen. Müller-Erzbach[5]) mass das Penta- und Trihydrat und bestimmte die obere Grenze der Monohydrattension. Frowein[6]) mass die Pentahydrattension, und Lescoeur[7]) die Tension aller drei Hydrate, die des Monohydrates zwischen 163 und 186·5°. Schottky[8]) bestimmte die Tension des Monohydrates bei 78°. Die verschiedenseitigen Messungen des Pentahydrates stimmen befriedigend überein. Für das Trihydrat macht nur Lescoeur Angaben: wir wählen der Gleichmässigkeit halber auch seine Werte für das Pentahydrat. Für das Monohydrat ist die Zahl von Schottky der niedrigern Temperatur wegen zu bevorzugen.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 13 (1887).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **19**, 146 (1896).
[3]) Ann. Chim. Phys. [7] **2**, 85 (1894).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **7**, 260 (1891).
[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **19**, 143 (1896).
[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 11 (1887).
[7]) Ann. Chim. Phys. [6] **21**, 547 (1890).
[8]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 438 (1908).

Hydrat	t	p mm	Q		für $p = 0{\cdot}1$ T	t
$5H_2O$	10°	2·8	13·48			
	20	6·0	13·55	13·54	325°	52°
	30	12·5	13·60			
$3H_2O$	30	5·0	14·15			
	35	7·5	14·18	14·17	339	66
	40	11·0	14·18			
H_2O	78	2·5	17·05		401	128

Zur Zeichnung der Valenzisobaren werden die Dissociationstemperaturen für $p = 0{\cdot}1$ zusammengestellt.

	T	t
$MgSO_4 . 7H_2O / MgSO_4 . 6H_2O$	323°	50
$MgSO_4 . 6H_2O / MgSO_4 . H_2O$	338	65
$SrCl_2 . 6H_2O / SrCl_2 . 2H_2O$	328	55
$SrCl_2 . 2H_2O / SrCl_2$	345	72
$Na_2HPO_4 . 12H_2O / Na_2HPO_4 . 7H_2O$	317	44
$Na_2HPO_4 . 7H_2O / Na_2HPO_4 . 2H_2O$	319	46
$Na_2HPO_4 . 2H_2O / Na_2HPO_4$	346	73
$Ca(NO_3)_2 . 4H_2O / Ca(NO_3)_2 . 3H_2O$	341	68
$Ca(NO_3)_2 . 3H_2O / Ca(NO_3)_2 . 2H_2O$	343	70
$Ca(NO_3)_2 . 2H_2O / Ca(NO_3)_2$	346	73
$CaCl_2 . 6H_2O / CaCl_2 . 4H_2O$	331	58
$CaCl_2 . 4H_2O / CaCl_2 . 2H_2O$	338	65
$CaCl_2 . 2H_2O / CaCl_2 . H_2O$	347	74
$ZnSO_4 . 7H_2O / ZnSO_4 . 6H_2O$	320	47
$ZnSO_4 . 6H_2O / ZnSO_4 . H_2O$	322	49
$ZnSO_4 . H_2O / ZnSO_4$	361	88
$MgCl_2 . 6H_2O / MgCl_2 . 4H_2O$	365	92
$MgCl_2 . 4H_2O / MgCl_2 . 2H_2O$	388	115
$CuSO_4 . 5H_2O / CuSO_4 . 3H_2O$	325	52
$CuSO_4 . 3H_2O / CuSO_4 . H_2O$	339	66
$CuSO_4 . H_2O / CuSO_4$	401	128

Die Kurventafel (Fig. 4) ist, wie früher gezeichnet, nur in einem fünfmal grössern Massstabe der Temperatur, als bei den Ammoniakaten Wie bei den Oxyden und Ammoniakverbindungen wächst die Neigung der Valenzisobaren in den untern Valenzschnittpunkten mit sinkender Temperatur. Für Salze mit mehr als zwei Hydratationsstufen ergeben sich die charakteristischen, nach oben geknickten Geraden; vgl. besonders $ZnSO_4$, Na_2HPO_4 und $CuSO_4$. Der zahlenmässige Vergleich wird hier durch die in dem vergrösserten Temperaturmassstabe bedingte Empfindlichkeit der Winkel gegen Fehler

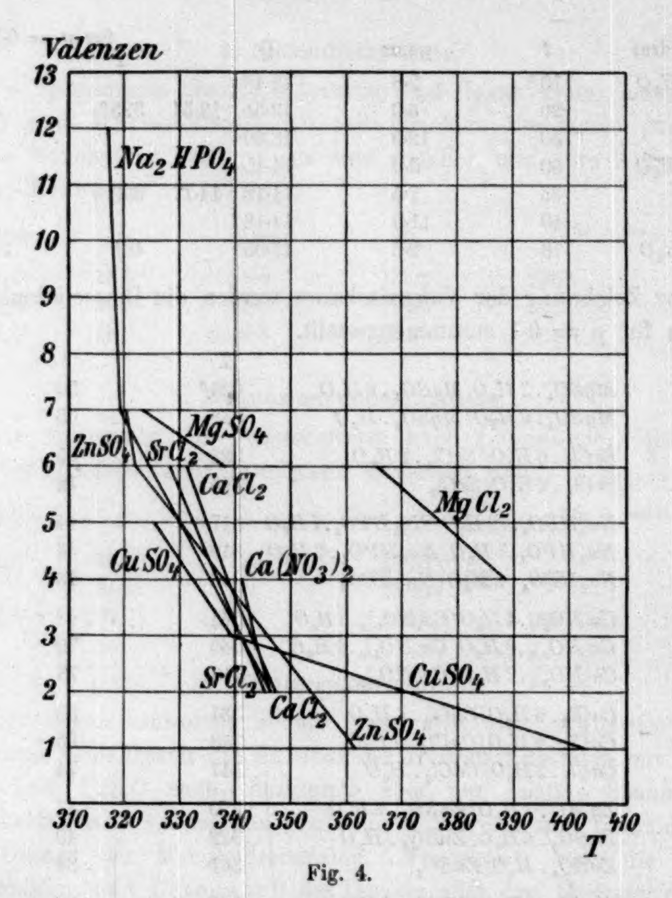


Fig. 4.

beeinträchtigt. Berechnet man die Winkel in dem bei den Ammoniakaten angewandten Massstabe, so ergibt sich mit Auslassung der ganz herausfallenden Isobare für Magnesiumsulfat das folgende:

T			α	
401°	($CuSO_4$)		57°	
388	($MgCl_2$)		77	
361	($ZnSO_4$)		81	
347	($CaCl_2$)		85	
346	($Ca[NO_3]_2$)		87	
346	(Na_2HPO_4)	344	84	85°
345	($SrCl_2$)		85	
343	($Ca[NO_3]_2$)		88	
339	($CuSO_4$)		82	
338	($CaCl_2$)		86	
322	($ZnSO_4$)		88	
319	(Na_2HPO_4)		89	

Die zwischen 347 und 339° innerhalb 8° eng benachbarten Valenzisobaren entsprechen in ihrer Reihenfolge der Regel nicht; die Fehler sind grösser, als die Differenzen der Werte. Der geringe Abstand $\pm 3^0$ vom Mittelwerte 85° bestätigt aber aufs beste den bei der Diskussion der Oxydisobaren formulierten Satz, dass unabhängig vom Stoff, von der absoluten Grösse seiner Valenz und der Valenzänderung für eine gegebene Temperatur die Neigung der Valenzisobare die gleiche ist. Zwischen 339 und 347° steigen die Valenzisobaren an, die für Calciumchlorid eine Nebenvalenzänderung um zwei Einheiten, für Calciumnitrat eine solche um je eine Einheit, für Strontiumchlorid eine solche um vier Einheiten, für Natriumphosphat eine solche um fünf Einheiten und für Kupfersulfat eine solche um zwei Einheiten anzeigen. Der Neigungswinkel wird hierdurch nicht merklich beeinflusst.

Nimmt man aus den genannten sechs Werten das Mittel, so kann man auch im Massstabe der Zeichnung einen befriedigenden Vergleich zwischen den Tangenten der Neigungswinkel und den Temperaturen anstellen:

T		$tg\,\alpha$	α
401°	($CuSO_4$)	0.32	18°
388	($MgCl_2$)	0.87	41
361	($ZnSO_4$)	1.3	53
344	Mittelwert	2.7	70
338	($CaCl_2$)	2.9	71
322	($ZnSO_4$)	5.0	79
319	(Na_2HPO_4)	25	88

Die Valenzisobare gibt die Beziehung zwischen den Existenzgebieten der einzelnen Hydrate gegenüber Wasserdampf von 0.1 Atmosphäre an. Sie gibt damit zugleich die Beziehung zwischen den Hydratationswärmen für die einzelnen Wassermoleküle. Danach muss die Hydratationswärme, wenn man von Anhydrid ausgeht, für das erste oder die ersten Wassermoleküle am grössten sein und nach der aus dem Diagramm zu entnehmenden Weise sich verkleinern. Über die Art, nach welcher sich die Gesamthydratationswärme eines Salzes auf die einzelnen Moleküle verteilt, hat Thomsen Untersuchungen angestellt, ohne jedoch, wie auch Schottky[1]) neuerdings wieder hervorhob, zu einem irgendwie durchsichtigen Ergebnis zu gelangen. Teils war die partielle Hydratationswärme für alle Moleküle gleich gross, teils gruppenweise gleich, oder es waren sämtliche voneinander verschieden. Die Hydratationswärme für die beiden ersten Wassermoleküle war zwar meist grösser, als die übrigen, aber nicht immer. Diese Regellosigkeit scheint nun

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 438 (1908).

der Forderung unserer Folgerung zu widersprechen, steht indessen mit den sonstigen Tatsachen nicht im Einklange.

Die Hydratationswärmen, die aus den Tensionen berechnet wurden, entsprechen bei den untersuchten acht Salzen durchaus der verlangten regelmässigen Beziehung. Auch Baryumchlorid folgt insofern der Regel, als der niedrigsten Hydratationsstufe die höchste Bildungswärme zukommt.

Die Thomsenschen Zahlen sind dagegen, wie neuerdings Jorissen[1]) zeigte, nicht ohne Bedenken. Der Fehler liegt, wie es scheint, weniger an der Messung, als an den Präparaten und der Art der Verteilung der gemessenen Werte nach einer graphischen Methode. Thomsen suchte aus der Verteilung der Hydratationswärmen auf die Existenz bestimmter Hydrate zu schliessen. Heute sind wir auf andern Wegen über die Frage, welche Hydrate existieren, schon weitgehend unterrichtet. Man kann also umgekehrt verfahren und, wie Jorissen vorschlug, unter Zugrundelegung der bestehenden Hydrate nach einer Art Gesellschaftsrechnung die Verteilung der Thomsenschen Auflösungswärmen vornehmen und somit die Hydratationswärmen ermitteln.

Als Extrakt aus der vorstehenden Statistik über die Wertigkeitsänderungen bei Oxyden, Ammoniakaten und Hydraten vereinigen wir die Tangenten der gefundenen Neigungswinkel mit den zugehörigen Temperaturen der untern Valenzschnittpunkte zu Diagrammen. In der Zeichnung der Ammoniakkurve ist für $T = 350^0$ der in der Tabelle angegebene Mittelwert verwendet. Die drei erhaltenen Kurven (Figg. 5 bis 7) zeigen gemeinsam, wie die Tangenten mit sinkender Temperatur zuerst langsam, später stärker und schliesslich sehr schnell wachsen. Die Winkel selbst sind indessen nicht, wie man vermuten könnte, den Temperaturen umgekehrt proportional, sondern wachsen ebenfalls etwas rascher, als die Temperatur; auch wäre eine so einfache Beziehung hier wohl kaum zu vermuten. Wenn man berücksichtigt, ein wie ausserordentlich verschiedenartiges Versuchsmaterial hier vereinigt ist, und in Betracht zieht, dass die drei Kurven in sehr verschiedenen Temperaturgebieten liegen, so wird man die Gleichmässigkeit der Beziehung zwischen Temperatur und Neigungswinkel nicht als eine Zufälligkeit auffassen dürfen.

Mit dem durch die vielfache Unsicherheit der experimentellen Unterlagen gebotenen Vorbehalte können wir daher für die heterogenen

[1]) Chemisch Weekblad 1908, Nr. 52.

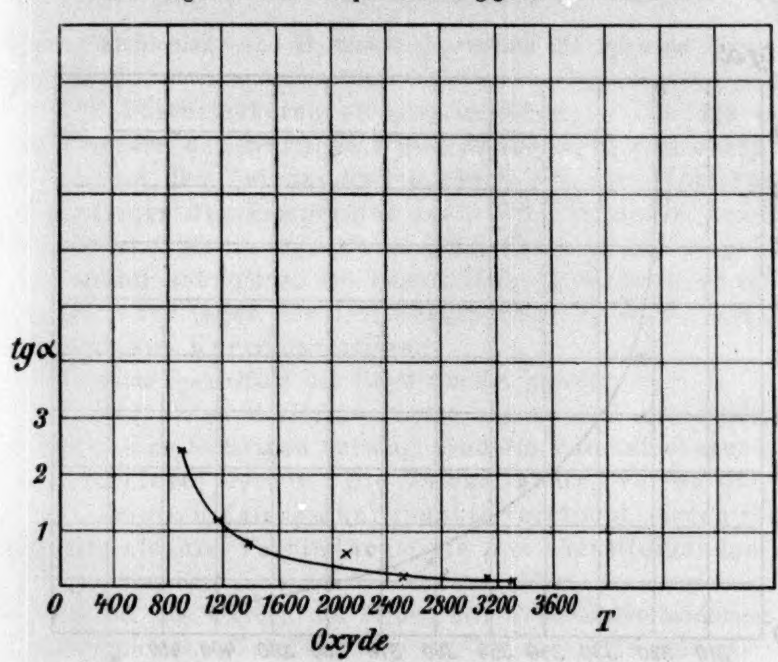

tgα
3
2
1
0
400 800 1200 1600 2000 2400 2800 3200 3600
T
Oxyde

Fig. 5.

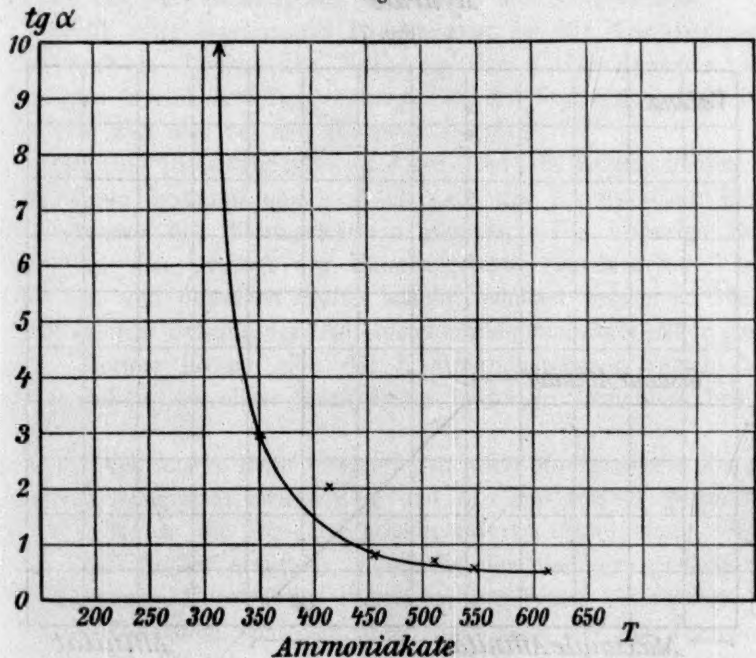
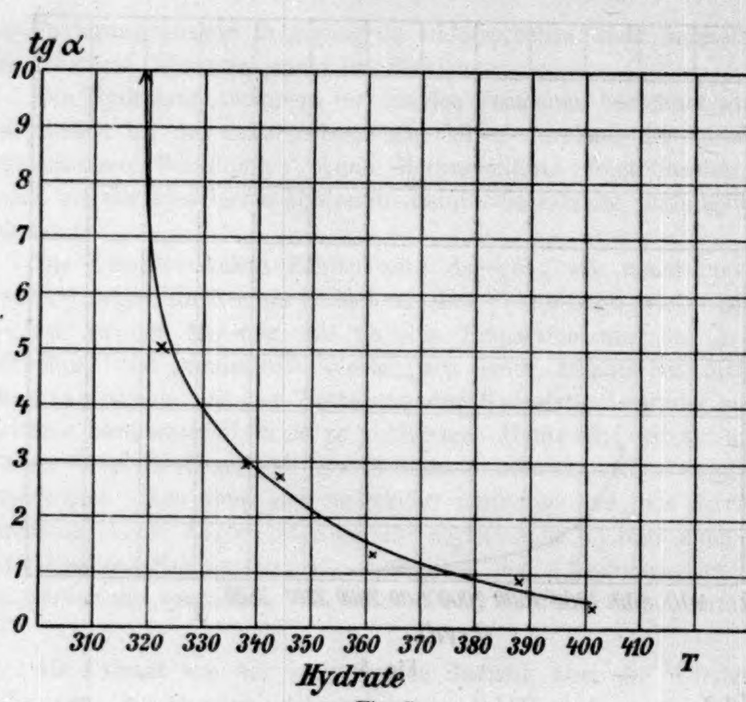
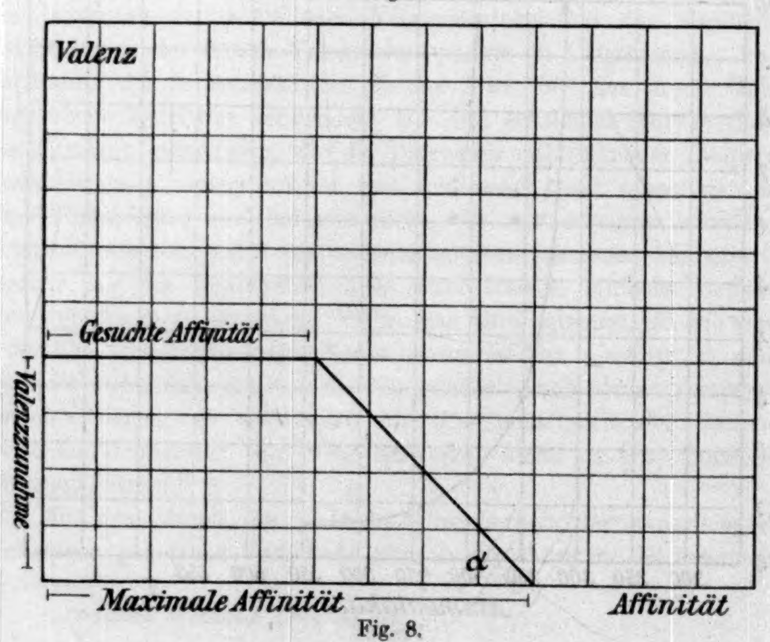

tg α
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
200 250 300 350 400 450 500 550 600 650
T
Ammoniakate

Fig. 6.


tg α
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
310 320 330 340 350 360 370 380 390 400 410
T
Hydrate
Fig. 7.


Valenz
Gesuchte Affinität
Valenzzunahme
α
Maximale Affinität
Affinität
Fig. 8.

Oxyd-, Ammoniak- und Hydratgleichgewichte die folgende Regel aussprechen:

Die Valenzisobaren steigen unabhängig von der absoluten Grösse der Wertigkeit und unabhängig von deren Zunahme von den Valenzschnittpunkten aus um so stärker an, je niedriger die Temperatur ist. Die Tangenten der Neigungswinkel wachsen mit sinkender Temperatur zuerst langsam, später schneller; die gegenseitige Abhängigkeit beider lässt sich für jeden der drei Verbindungstypen in einer kontinuierlichen Kurve darstellen.

Folgende Spezialfälle der Regel wurden geprüft:

1. Für einen Stoff, der mehr als zwei Wertigkeitsmöglichkeiten zu betätigen vermag, sind die Valenzisobaren nach oben geknickte Gerade. Die Valenzisobare, welche die beiden niedrigsten Valenzschnittpunkte verbindet, ist schwächer geneigt, als die Verbindungslinie der nächstfolgenden und so fort. Der Satz fand sich ausnahmslos gültig, und zwar besonders deutlich bei den Oxyden des Bleies, den Ammoniakverbindungen des Cadmiumchlorids, Zinkchlorids und Calciumchlorids und bei den Hydraten des Natriumphosphats, Zinksulfats und Kupfersulfats.

2. Für eine bestimmte Temperatur ist für Verbindungen von gleichem Typus die Neigung der Valenzisobare konstant. Für benachbarte Temperaturen sind die Neigungswinkel nahezu gleich, wie sich dies bei den Hydraten zeigte.

Durch die Dissociationstemperaturen sind die Existenzgebiete der Verbindungen bestimmt und zugleich nach der Nernstschen Formel näherungsweise die Bildungswärmen gegeben. Die bisherige Regellosigkeit in den Grössen der Existenzgebiete verschiedener Verbindungen ein und desselben Stoffes scheint behoben werden zu können, wie das an dem Beispiel der Cadmiumchloridammoniakate näher gezeigt wurde. Ebenso liessen sich die Hydratationswärmen verschiedener Wassermoleküle desselben Salzhydrates besser in Beziehung bringen, als seither.

Sollte sich unsere Regel bewähren, so liesse eine genauere Kenntnis von der Abhängigkeit zwischen T und $tg\alpha$, als wir sie gegenwärtig besitzen, offenbar die Dissociationstemperaturen aller höhern Verbindungen eines Stoffes ermitteln, wenn die der niedrigsten bekannt ist. Eine graphische Konstruktion führt bei gegebener Temperatur vollständiger Dissociation von dort unter Benutzung des der Temperatur entsprechenden Winkels zu dem nächst höhern Valenzschnittpunkt und

von dort ebenso weiter. Da, wie früher hervorgehoben wurde, die Werte von T bei gegebenen Drucken die Affinitätsgrössen berechnen lassen, so wären demnach z. B. die Affinitäten sämtlicher Oxyde bekannt, wenn die des niedrigsten bekannt ist, vorausgesetzt, dass man die stöchiometrische Zusammensetzung der höhern Oxyde kennt. Die Affinität einer höhern Verbindung ist demnach eine Funktion der Valenzzunahme, der maximalen Affinität (die bei der Bildung der niedrigsten Verbindung auftritt) und des Neigungswinkels, wie die schematische Skizze (Fig. 8) veranschaulicht. Da der Neigungswinkel seinerseits wieder eine Funktion der maximalen Affinität ist (Figg. 5 bis 7), so kann man die entwickelte Regel auch ausdrücken: Die Affinität einer Verbindungsstufe mit höherer Wertigkeit ist eine Funktion der maximalen Affinität und der Wertigkeitszunahme.

Dass eine Beziehung zwischen den Affinitätsgrössen der einzelnen Valenzstufen besteht, ist von jeher wahrscheinlich gewesen. Bezüglich der Valenzkräfte selbst ist die nächstliegende und stets bevorzugte Annahme die der Gleichheit. Eine Gleichheit der Affinitäten folgt daraus natürlich nicht, da verschieden grosse Hemmungen zu überwinden sind. J. Stark[1]) hat nun im vergangenen Jahre eine reich begründete Hypothese aufgestellt, nach der die Valenzen negative Elektronen, „Valenzelektronen", sind. Schon früher hatte Abegg den Affinitätsabfall verschiedener Wertigkeitsstufen mit der verschiedenen elektrolytischen Dissociierbarkeit der Wasserstoffatome mehrwertiger Säuren verglichen. Die Schwierigkeit des Überganges von HPO_4'' in PO_4''' z. B. kann man sich durch eine elektrostatische Gegenwirkung der auf dem Molekülteil bereits vorhandenen elektrischen Ladungen gegenüber einer neu hinzutretenden sehr anschaulich machen. Stark nimmt nun an, dass ein freies Atom auf seiner Oberfläche positiv geladene Sphären besitzt, an welchen die Kraftlinien ebenfalls auf der Oberfläche verteilter Elektronen (Valenzelektronen) angreifen. Die Zahl der Valenzelektronen ist die Zahl der chemischen Valenz des Atoms. Tritt Verbindung mit einem zweiten Atom ein, so verteilen sich die Kraftlinien des Valenzelektrons auch auf die positiven Sphären des zweiten Atoms und umgekehrt. Zwei einwertige Atome sind also durch zwei Valenzelektronen verbunden, zwei zweiwertige durch vier. In den Molekularverbindungen vermittelt nach Stark ein Elektron zwischen mehr als zwei Atomen. Die elektrische Ladung eines Valenzelektrons an sich ist konstant, nicht aber die Bindungsenergie, die von der Natur des

[1]) Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik 5, 124 (1908).

Atoms abhängt. Wird nun ein mehrwertiges Atom nur zum Teil abgesättigt, so setzt sich diesem Vorgange ein Minimum des Widerstandes entgegen, da die von den hinzutretenden Atomen stammenden Valenzelektronen die positiven Sphären des mehrwertigen Atoms relativ frei finden. Einer weitern Bindung von Atomen muss aber der Mangel an freier positiver Elektrizität oder, was dasselbe besagt, die Anhäufung bereits vorhandener an das mehrwertige Atom geketteter Valenzelektronen entgegenwirken. Eine solche höhere Verbindung muss also entsprechend leichter zu lösen sein. Die Betrachtung des Spezialfalles der mehrwertigen Säuren muss nach Stark also im weitesten Sinne verallgemeinert werden. Die Affinität bei der Bildung höherer Verbindungen eines mehrwertigen Atoms müsste an sich, da als bindendes Glied ein Elektron konstanter Elektroaffinität wirkt, die gleiche sein, wie die maximale bei der Absättigung der ersten Valenzen; sie ist es nicht, weil die Affinitätsbetätigung des Elektrons durch bereits gebundene Valenzelektronen gehemmt ist, und zwar um so stärker, je weiter die Absättigung vorgeschritten, je näher die höchste mögliche Verbindung zwischen den beiden Stoffen erreicht ist. Hiernach ist die Affinität einer Verbindungsstufe mit höherer Wertigkeit eine Funktion der maximalen Affinität und des Wertigkeitszuwachses. Es folgt somit der gleiche Satz allgemein, zu dem wir auf Grund der Statistik für heterogene Gleichgewichte gelangten.

Clausthal i. H.

Die Löslichkeit von Salzen in konzentrierten Säuren.

Von

Arthur E. Hill und John P. Simmons[1]).

(Mit 1 Figur im Text.)

(Beitrag aus dem Havemeyer Chemical Laboratory, New York University.)

(Eingegangen am 25. 5. 09.)

Einleitung.

Dass die Löslichkeit chemischer Verbindungen in wässerigen Lösungen durch die Gegenwart anderer gelöster Substanzen beeinflusst wird, ist seit langem bekannt. Quantitative Untersuchungen dieser Löslichkeitsverhältnisse sind vielleicht in grösserer Anzahl angestellt worden, als alle sonstigen physikalisch-chemischen Studien, und nach Einführung der Theorie der elektrolytischen Dissoziation in das Gebiet chemischen Denkens haben die Chemiker dem erwähnten Gebiet erhöhtes Interesse zugewendet, da diese Theorie eine vollständige oder teilweise Erklärung vorher unerklärlicher Tatsachen bot. Von diesen fast zahllosen Untersuchungen können diejenigen von Nernst[2]), A. A. Noyes[3]) und Arrhenius[4]) wohl als die bestbekannten, und, was die Gestaltung der Ansichten der Chemiker in bezug auf diesen wichtigen Gegenstand anbelangt, als die einflussreichsten bezeichnet werden.

Die oben erwähnten Untersuchungen, ebenso wie die vielen hier nicht erwähnten, haben die Chemiker mit der Verminderung der Löslichkeit von Verbindungen durch das „gemeinsame Ion" und mit der löslichkeitserhöhenden Wirkung starker Säuren auf Salze schwacher Säuren vertraut gemacht. Untersuchungen dieser Art haben sich indessen gewöhnlich auf verdünnte Lösungen beschränkt, da sehr bald wahrgenommen wurde, dass die Theorien, die in diesen Fällen in be-

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von W. Neumann.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 372 (1889).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **6**, 241 und 385 (1890); **9**, 603 (1892); **12**, 162 (1893); **16**, 125 (1895); **27**, 267 und 279 (1898); **28**, 518 (1899).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 197 (1899).

friedigender Weise anwendbar sind, häufig versagen, sobald sie eine quantitative Erklärung der Bedingungen in konzentrierten Lösungen geben sollen. Infolge dieser durchaus natürlichen Beschränkung des Gebietes sind die experimentellen Ergebnisse über Löslichkeit in konzentrierten Lösungen wenig zahlreich und unsystematisch, und ohne experimentelle Unterlagen lässt sich natürlich keine Theorie entwickeln.

Die vorliegende Untersuchung ist zu einem doppelten Zwecke unternommen worden, erstens, um einige auf systematischem Wege erzielte Daten in bezug auf die Löslichkeitsverhältnisse in konzentrierten Lösungen zu erhalten, und zweitens, um die existierende Theorie auf die so gefundenen Resultate anzuwenden.

In Ermanglung fundamentaler Theorien konzentrierter Lösungen scheint es das natürlichste, ebenso wie das wissenschaftlichste Verfahren, die Gesetze der verdünnten Lösungen streng auf die in konzentriertern Lösungen beobachteten Ergebnisse anzuwenden. Die Richtung und der Betrag der Abweichungen der tatsächlichen Ergebnisse von den auf der theoretischen Grundlage berechneten sollten wenigstens einige Aufklärung darüber liefern, welcher Art die Änderungen sind, die an der angenommenen Theorie der Lösungen vorgenommen werden müssen, damit die Verhältnisse in konzentrierten Lösungen ebenfalls eine befriedigende Erklärung finden, und auf diese Weise sollte die Aufstellung der vielbegehrten allgemeinen Theorie, die nicht mehr den vollkommen willkürlichen Unterschied zwischen den verdünnten und konzentrierten Lösungen macht, erleichtert werden.

Experimenteller Teil.

Es wurden Versuche über die Erhöhung der Löslichkeit einer Anzahl von Salzen auf Zusatz von Salpetersäure verschiedener Konzentration zu deren wässerigen Lösungen angestellt. Ausgehend von ziemlich verdünnter Säure, wurden die Versuche in jedem Falle mit immer steigenden Säurekonzentrationen fortgeführt, bis Oxydation des Salzes, Fällung von Nitraten oder anderweitige Veränderungen die Verwendung eines noch konzentriertern Lösungsmittels verhinderten. Die Konzentration der Säure wurde durch Titration mit Kaliumhydroxydlösung bestimmt, die mit gravimetrisch analysierter Salzsäure eingestellt worden war. Als Indikator diente Methylorange.

Wenn konzentrierte Säuren benutzt und beträchtliche Salzmengen aufgelöst werden, tritt eine so erhebliche Ausdehnung ein, dass die molare Konzentration der Säure pro Liter Lösung viel niedriger wird, als sie im reinen Lösungsmittel war; z. B. in Versuch 7, Tabelle 1, wo

die Konzentration der HNO_3 auf diese Weise von 6·44 auf 4·703 Normalität gefallen ist. Um für diese Änderungen eine Korrektion einzuführen, war es erforderlich, die prozentische Konzentration der Salpetersäure, wie auch die Normalität der letztern zu kennen. Die dazu notwendigen Bestimmungen des spezifischen Gewichtes wurden bei den Temperaturen der Einstellung, die zwischen 17 und 23° schwankten, vorgenommen. Aus diesen Zahlen wurde die prozentische Konzentration berechnet. Es stellte sich heraus, dass die empirische Gleichung:

$$P = 0{\cdot}257 + 5{\cdot}993\, n - 0{\cdot}1215\, n^2,$$

wo P und n die Anzahl Gewichtsprozente Säure, resp. die molare Konzentration pro Liter der wässerigen Lösung bedeuten, für Verdünnungen zwischen 0·5 und 8·5 Normalität mit einem Fehler von $\pm 0{\cdot}2\,\%$ gilt.

Als aufzulösende Stoffe wurden die Silbersalze von fünf Säuren verschiedener Stärke verwendet, nämlich Silberacetat, -chloracetat, -oxalat, -jodat und -sulfat. Die Reihe bewegt sich von der sehr schwachen Essigsäure bis zu der mässig starken Schwefelsäure. Als Salz einer sehr starken Säure wurde Thallochlorid gewählt, da die sehr geringe Löslichkeit der Silberhaloide sie für diese Untersuchung ungeeignet macht. Die gewählten Salze sind alle mässig unlöslich, aber doch löslich genug, um Lösungen zu liefern, die sich mit Hilfe der gewöhnlichen Methoden genau analysieren lassen.

Die Versuchstemperatur betrug 25° und wurde in einem mit Gas geheizten Ostwaldschen Thermostaten konstant erhalten. Die Lösungsgleichgewichte wurden von der Richtung der untersättigten, wie der übersättigten Lösungen aus erreicht. Die Herstellung der letztern erfolgte (wenn nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben ist) durch Umrühren des Salzes und des Lösungsmittels bei 35°. Die Übersättigung wurde durch Analysen festgestellt. Die Lösungen wurden mit einem Rührer mechanisch durchmischt.

a. Löslichkeit von Silberacetat in Salpetersäure.

Das zu den Versuchen benutzte Salz wurde durch Umsetzung von Natriumacetat mit Silbernitrat in heisser, verdünnter Lösung gewonnen. Das Silberacetat wurde aus heissem Wasser umkristallisiert und während dieses Vorganges vor der Einwirkung des Lichtes geschützt. Das getrocknete Salz, das ein nahezu farbloses Aussehen besass, gab bei der Analyse nach der Volhardschen Methode die folgenden Resultate:

Ag gefunden 64·42%,
Ag berechnet 64·64%.

In jedem Versuch wurden genügende Mengen der gereinigten Verbindung in zwei kleine Kolben mit Salpetersäurelösungen von bekannter Konzentration gebracht. Der eine Kolben wurde in den 25°-Thermostaten gehängt, während der andere zwei Stunden lang auf ungefähr 35° erwärmt und während dessen durch einen mittels eines Elektromotors betriebenen Schaufelrührer aus Glas lebhaft gerührt wurde. Die Kolben waren mit gut passenden Korken verschlossen, und der Rührer war so konstruiert, dass die einzige Öffnung, durch die flüchtige Substanzen entweichen konnten, durch die enge, mit Vaseline eingefettete Glasführung geboten wurde. Nach zweistündigem Umrühren der warmen Lösung wurde eine Probe von 10 ccm entnommen und analysiert, um die Übersättigung sicherzustellen. Der Kolben wurde dann zu dem ersten in den Thermostaten gebracht, und beide Kolben die Nacht über gerührt. Nach diesem Zeitraum wurden Proben auspipettiert und die spezifischen Gewichte der Lösungen durch direkte Wägung bestimmt. Die Proben wurden dann durch Titration mit eingestellter NH_4CNS-Lösung nach der Methode von Volhard auf ihren Silbergehalt untersucht. In Tabelle 1, in der die Ergebnisse zusammengestellt sind, bedeutet die erste Kolonne die Normalität der als Lösungsmittel dienenden Säure, die zweite den Säuregehalt des Lösungsmittels in Gewichtsprozenten, die dritte das spezifische Gewicht der Lösung, und zwar sind die Zahlen die Mittelwerte aus den Ergebnissen für die übersättigten und die untersättigten Lösungen. Die vierte Kolonne gibt das Gewicht des aufgelösten Salzes in Grammen pro Liter, wobei sich U auf die untersättigten, und S auf die übersättigten Lösungen bezieht. Die fünfte Kolonne gibt das Mittel aus diesen beiden Werten an, berechnet in Grammäquivalenten pro Liter. Die sechste Kolonne ist ausgerechnet worden, um die auf einen Liter Lösung bezogene Konzentration der Salpetersäure anzugeben.

Der Wert für die Löslichkeit in Wasser stimmt gut mit der Goldschmidtschen[1]) Zahl (0·0669) für die Normalität einer gesättigten Lösung bei 25° überein.

Als in einem in den Tabellen nicht angeführten Versuche ungefähr 7-fach normale Salpetersäure verwendet wurde, trat Silbernitrat als feste Phase auf, und die Lösung erwies sich in bezug auf Silber viel weniger konzentriert, als es in dem Versuch 6 der Fall gewesen war. Um die Lage des durch dieses Verhalten angedeuteten Punktes maximaler Löslichkeit genau festzustellen, wurden die bereits mit Silberacetat gesättigten Lösungen mit festem $AgNO_3$ behandelt und nochmals gerührt,

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 25, 93 (1898).

Tabelle 1.

$AgC_2H_3O_2$ in HNO_3 bei 25°.

	Normalität der HNO_3	Prozent. Konzentr. d. HNO_3	Spez. Gew. d. Lösung	g Salz pro Liter	Äquivalente Salz pro Liter	Äquivalente HNO_3 pro Liter
1.	0·000	0·000	1·005	11·07 U 11·19 S	0·0667	
2.	0·500	3·096	1·072	85·57 U 85·05 S	0·511	0·4845
3.	1·000	6·128	1·140	161·3 U 162·0 S	0·970	0·9506
4.	2·000	11·757	1·267	305·8 U 309·9 S	1·841	1·789
5.	4·020	22·386	1·470	549·0 U 549·6 S	3·290	3·269
6.	5·030	27·328	1·561	656·3 U 655·7 S	3·929	3·923
7.	6·44	33·813	1·670	791·7 U 792·7 S	4·745	4·703

bis Sättigung in bezug auf beide Salze eingetreten war. Die Lösungen wurden dann nach der Volhardschen Methode auf ihren gesamten Silbergehalt analysiert. Die Resultate sind in Tabelle 2 enthalten.

Tabelle 2.

Löslichkeit von $AgC_2H_3O_2$ und $AgNO_3$ in HNO_3 bei 25°.

	Normalität der HNO_3	Äquivalente Ag pro Liter
1.	0·000	10·07
2.	2·000	8·42
3.	4·020	6·71
4.	5·030	5·90

Trägt man die Werte der Kolonne 2 und die Normalität der Säure im Lösungsmittel graphisch auf, so erhält man eine gerade Linie, die die Löslichkeitskurve für Silberacetat, welche sich aus den Versuchen 1—6 der Tabelle 1 durch graphische Darstellung im gleichen Massstab ergibt, bei einem Wert von ca. 6·44 für die Konzentration der Säure schneidet. Versuch 7 der Tabelle 1 wurde dann mit 6·44-norm. Säure als Lösungsmittel ausgeführt. Der gesättigten Lösung, die 4·745 g-Äquivalente Silber enthielt, wurden Silbernitratkristalle zugefügt, und nach sechsstündigem Rühren wurde eine Probe entnommen und analysiert. Die Silberkonzentration der Lösung hatte sich nur wenig geändert (4·84), was darauf hindeutet, dass die maximale Löslichkeit von Silberacetat innerhalb einer Fehlergrenze von 2% mit dem in Versuch 7, Tabelle 1 (792 g pro l) ermittelten Werte übereinstimmt.

In Tafel 1 ist die Löslichkeit von Silberacetat gegen die Normalität der Säure in der gesättigten Lösung aufgetragen worden. Innerhalb des ganzen Versuchsbereiches, innerhalb dessen die Löslichkeit des Salzes auf den 71-fachen Wert ihres Betrages in wässeriger Lösung erhöht worden ist, ist die Löslichkeitserhöhung direkt proportional der Konzentration der Säure.

Die Gleichung:

$$y = 0.041 + 0.998\,x,$$

wo x die Konzentration der Salpetersäure und y diejenige des Silberacetats bedeutet, gibt Werte für die Löslichkeit, welche, abgesehen von Versuch 1, mit den experimentellen Werten ausgezeichnet übereinstimmten, denn die maximale Abweichung beträgt 0·66% und die mittlere 0·32%.

b. Löslichkeit von Silberchloracetat in Salpetersäure.

Das Silberchloracetat wurde durch Umsetzung von Silbernitrat mit dem Natriumsalz der Säure hergestellt, indem eine verdünnte Silbernitratlösung tropfenweise zu einer mechanisch gerührten, kalten Lösung von Natriumchloracetat gefügt wurde. Das so gewonnene Salz wurde gründlich gewaschen und bei 55° getrocknet. Im Gegensatz zu der Erfahrungen von Otto und Ruckert[1]) erwies es sich als unmöglich, das Salz aus heissem Wasser umzukristallisieren, da es eine ausgesprochene Neigung besitzt, beim Erhitzen Silberchlorid zu bilden. Proben, die durch Umsetzung der obigen Salze in heissen Lösungen erhalten waren, zeigten auch einen beträchtlichen Gehalt an Chlorsilber. Das in kalter Lösung hergestellte Salz löst sich jedoch in Wasser unter Zurücklassung eines nur ganz geringfügigen Restes. Analyse nach der Volhardschen Methode ergab die folgenden Resultate:

Ag berechnet 53·59%,
Ag gefunden 53·43%.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden wie im Falle des Silberacetates ausgeführt durch Ermittlung des Silbergehaltes der gesättigten Lösungen auf massanalytischem Wege nach Volhard. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle angeführt.

Die Zunahme der Löslichkeit ist proportional der Säurekonzentration in der Lösung, wie aus Tafel 1 hervorgeht. Die Gleichung:

$$y = 0.0522 + 0.822\,x$$

stellt die gefundenen Werte, abgesehen von Versuch 1, mit einer durchschnittlichen Abweichung von ± 0.7% dar.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **14**, 577 (1881).

Tabelle 3.

$AgC_2H_2ClO_2$ in HNO_3 bei 25°:

	Normalität der HNO_3	Prozent. Konzentr. d. HNO_3	Spez. Gew. d. Lösung	g Salz pro Liter	Äquivalente Salz pro Liter	Äquivalente HNO_3 pro Liter
1.	0·00	0·00	1·0095	15·17 U 15·19 S	0·0737	0·00
2.	0·25	1·564	1·0426	51·13 U 49·53 S	0·2546	0·2405
3.	0·50	3·096	1·0791	91·81 U 91·86 S	0·4560	0·4738
4.	1·00	6·128	1·1473	166·8 U 167·8 S	0·8309	0·9525
5.	2·00	11·757	1·2716	309·8 U 311·8 S	1·543	1·751
6.	4·00	22·277	1·4749	547·6 U 550·6 S	2·726	3·271
7.	5·00	27·185	1·5673	660·4 U 658·0 S	3·273	3·916

c. Löslichkeit von Silberoxalat in Salpetersäure.

Silberoxalat wurde aus Silbernitrat und Kaliumoxalat in heisser, verdünnter Lösung hergestellt. Nach gründlichem Auswaschen wurde das Salz aus verdünnter Salpetersäure umkristallisiert. Es wurde dann gut getrocknet, da es das Wasser hartnäckig zurückhält, und darauf gewichtsanalytisch mit dem folgenden Ergebnis auf seinen Silbergehalt untersucht:

Ag berechnet 71·04 %,
Ag gefunden 70·91 %.

Die Konzentration des Silberoxalates in den gesättigten Lösungen, wie sie in Tabelle 4 angegeben ist, wurde gravimetrisch durch Wägen des Silbers als Chlorsilber bestimmt. In den Versuchen 6 und 7 sind nur die von den untersättigten Lösungen aus erreichten Werte angegeben, da die Versuche, Übersättigung durch Erhitzen des Salzes mit 5-fach normaler oder stärkerer Salpetersäure hervorzubringen, immer von einer geringen Zersetzung des Oxalates begleitet waren.

Tabelle 4.

$Ag_2C_2O_4$ in HNO_3 bei 25°.

	Normalität der HNO_3	Prozent. Konzentr. d. HNO_3	Spez. Gew. d. Lösung	g Salz pro Liter	Äquivalente Salz pro Liter $\times 10^2$	Äquivalente HNO_3 pro Liter
1.	0·2517	1·574	1·0080	1·342 U 1·348 S	0·8853	0·2513
2.	0·5025	3·117	1·0186	2·184 U 2·194 S	1·411	0·5025
3.	0·9806	6·017	1·0339	3·707 U 3·734 S	2·449	0·9608
4.	1·040	11·476	1·0647	7·164 U 7·177 S	4·720	1·925
5.	4·017	22·37	1·1415	17·98 U 18·25 S	11·92	3·986
6.	5·564	29·84	1·1996	29·96 U	19·98	5·534
7.	5·83	31·085	1·2162	33·88 U	22·30	5·829

d. Löslichkeit von Silberjodat in Salpetersäure.

Zu den ersten Versuchen mit diesem Salz wurde ein durch Einwirkung von Kaliumjodat auf Silbernitrat in verdünnter Lösung gewonnenes Präparat verwendet. Das Produkt wurde gründlich gewaschen, in Ammoniak gelöst, mit Salpetersäure von neuem gefällt und nochmals gewaschen. Mit diesem Präparat ergaben sich, obgleich es sehr rein war, einige unerwartete Ergebnisse, die, wie sich zeigte, auf seinen amorphen Zustand zurückzuführen sind. Aus letzterem geht es, wenn es mit Salpetersäure gerührt wird, langsam in den kristallinischen über. Die amorphe Modifikation hat eine erheblich grössere Löslichkeit, als die kristallinische, so dass eine bei der Versuchstemperatur gerührte Probe eine in bezug auf die Kristalle übersättigte Lösung liefert, deren Konzentration im Laufe mehrerer Stunden sinkt, bis der Übergang in die kristallinische Modifikation vollendet ist. Es ist daher unmöglich, das Löslichkeitsgleichgewicht von der Seite der Untersättigung her zu erreichen, wenn die amorphe Form des Silberjodates verwendet wird. Wie weit diese Erscheinung allgemein ist, lässt sich natürlich nicht sagen. Die Erfahrung mit diesem Salz weist aber auf die Notwendigkeit hin, festzustellen, dass die physikalische Beschaffenheit eines Salzes sich nicht während der Versuche verändert hat, wenn ein Löslichkeitsgleichgewicht von zwei Seiten aus erreicht werden soll.

Das zu den unten tabellierten Versuchen verwendete Salz war

durch Umkristallisieren aus verdünnter Salpetersäurelösung gereinigt und gab bei der Analyse die folgenden Ergebnisse:

AgJ gefunden 83·06 %,
AgJ berechnet 83·04 %.

Das Gleichgewicht wird ziemlich langsam erreicht, so dass in der Mehrheit der Fälle ein- bis zweitägiges Rühren erforderlich war. Die Lösungen wurden durch Reduktion des gelösten Silberjodates mit Schwefeldioxyd zu Silberjodid analysiert. Das Jodsilber wurde in Goochschen Tiegeln abfiltriert und bei 120° zu konstantem Gewicht getrocknet. Das durch Reduktion gebildete Silberjodid besitzt eine überaus feine Verteilung. Es lässt sich jedoch koagulieren, indem man es einige Stunden lang erwärmt und darauf noch einige Stunden in der Kälte stehen lässt. Die Methode gibt ausgezeichnete Resultate, ist aber sehr langsam in der Ausführung.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 5.

$AgJO_3$ in HNO_3 bei 25°.

	Normalität der HNO_3	Prozent. Konzentr. der HNO_3	g Salz pro Liter	Äquivalente Salz pro Liter × 10^3
1.	0·000	1·000	0·0500 U 0·0506 S	0·178
2.	0·125	0·788	0·0852 U 0·0876 S	0·304
3.	0·250	1·564	0·1084 U 0·1065 S	0·379
4.	0·500	3·096	0·1394 U 0·1433 S	0·499
5.	1·00	6·128	0·2065 U 0·2069 S	0·731
6.	2·00	11·757	0·3310 U 0·3328 S	1·174
7.	4·00	22·277	0·6913 U 0·7057 S	2·469
8.	8·00	40·425	1·590 U 1·585 S	5·608

Die Löslichkeit in Wasser wurde etwas niedriger gefunden, als der von Noyes[1]) für die amorphe Form des Salzes ermittelte Wert von $0{\cdot}189 \, . \, 10^{-3}$ Äquivalenten.

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 24, 1143 (1902).

Bestimmungen des spezifischen Gewichtes der Lösungen wurden nicht ausgeführt, da die Menge des gelösten Salzes niemals gross ist. Die Versuche wurden mit der Bestimmung der Löslichkeit in 8-fach normaler Säure abgebrochen. Es ergab sich, dass in konzentrierterer Säure das Jodat Zersetzung erfuhr. Bei Behandlung mit der gewöhnlichen konzentrierten Salpetersäure löst sich das Salz unter Bildung einer tief roten Lösung, aus der ein gelber, kristallinischer Stoff durch partielle Verdampfung erhalten werden kann. Obgleich derselbe das Aussehen von Silberjodid besitzt, löst er sich völlig in verdünntem Ammoniak. Er wurde nicht weiter untersucht.

e. Löslichkeit von Silbersulfat in Salpetersäure.

Das Silbersulfat wurde durch Zusatz von Schwefelsäure zu einer heissen verdünnten Lösung von Silbernitrat erhalten. Das Salz setzte sich in vollkommen kristallinen Teilchen ab, welche, gründlich gewaschen, bei 100° getrocknet und darauf mit dem folgenden Ergebnis analysiert wurden:

Ag berechnet 69·20%,
Ag gefunden 68·92%, 68·85%.

Die Löslichkeitsbestimmungen finden sich in Tabelle 6. Das Silber wurde volumetrisch bestimmt.

Tabelle 6.

Ag_2SO_4 in HNO_3 bei 25°.

	Normalität der HNO_3	Prozent. Konzentr. d. HNO_3	Spez. Gew. d. Lösung	g Salz pro Liter	Äquivalente Salz pro Liter $\times 10^3$	Äquivalente HNO_3 pro Liter
1.	0·000	0·00	1·0054	8·327 U 8·372 S	5·354	0·00
2.	1·0046	6·154	1·061	34·077 U 34·095 S	21·86	1·002
3.	2·0452	12·005	1·1069	49·032 U 48·987 S	31·42	2·014
4.	4·017	22·37	1·1871	71·224 U 71·108 S	45·63	3·959
5.	4·209	23·33	1·1956	73·202 U 73·222 S	46·95	4·144
6.	5·564	29·84	1·2456	84·556 U 84·662 S	53·90	5·495
7.	8·487	42·37	1·3326	94·698 U 94·644 S	60·70	8·318
8.	10·034	48·77	1·3676	91·002 U 90·610 S	58·22	9·873

Der Wert für die Löslichkeit des Salzes in Wasser ist merklich höher, als der von Drucker[1]) gefundene Wert von $5{\cdot}14 . 10^{-2}$ Äquivalenten. Drucker hat sich aber dem Gleichgewicht nicht von den übersättigten Lösungen aus genähert. Aus Versuch 8 geht, wie man sieht, hervor, dass das Salz in 9·873-norm. Salpetersäure weniger löslich ist, als in der in Versuch 7 verwendeten schwächern Säure. Die Löslichkeitskurve in Tafel 1 deutet darauf hin, dass die maximale Löslichkeit des Salzes bei ungefähr 8-fach normaler Säure erreicht wird. Als eine Probe des Salzes mit 12·2-norm. Säure behandelt wurde, entstanden Kristalle von Silbernitrat.

f. Löslichkeit von Thallochlorid in Salpetersäure.

Die Verbindung wurde hergestellt, indem metallisches Thallium in Schwefelsäure gelöst, und diese Lösung durch Salzsäure in geringem Überschuss gefällt wurde. Das amorphe Salz wurde gut ausgewaschen und aus Wasser umkristallisiert. Seine Reinheit wurde sowohl gewichtsanalytisch wie auch massanalytisch, nach der Volhardschen Methode, festgestellt.

Die Ergebnisse waren:

Chlor berechnet	Chlor gefunden gewichtsanalytisch	Chlor gefunden massanalytisch
14·80 %	14·70 %	14·72 %
14·80 %	14·71 %	14·69 %

Da die Genauigkeit der volumetrischen Bestimmung des Chlors im Thallochlorid von Meyer[2]) in Frage gestellt worden ist, scheint es angebracht, zu bemerken, dass das Verfahren durchaus zuverlässige Resultate liefert, vorausgesetzt natürlich, dass das Chlorsilber abfiltriert worden ist, bevor die Lösung mit einem Rhodanid titriert wird[3]). Die frühern Ergebnisse von A. A. Noyes[4]), ebenso wie die obigen Analysen und diejenigen, auf die sich die folgende Tabelle stützt, bieten ausreichende Sicherheit dafür, dass die volumetrische Methode bei der Analyse von Thallochlorid von der gleichen Genauigkeit ist, wie dieselbe Methode bei der Analyse anderer Chloride.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **28**, 362 (1901).
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **24**, 367 (1900).
[3]) Rosanoff und Hill, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 269 (1907).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **6**, 248 (1890).

Tabelle 7.

$TlCl$ in HNO_3 bei 25°.

	Normalität der HNO_3	Prozent. Konzentr. d. HNO_3	Spez. Gew. d. Lösung	g Salz pro Liter	Äquivalente pro Liter $\times 10^2$	Äquivalente HNO_3 pro Liter
1.	0·000	0·000	0·996	3·950 U 3·953 S	1·650	0·000
2.	0·4977	3·093	1·0184	5·930 U 5·944 S	2·475	0·4967
3.	1·0046	6·155	1·0359	6·881 U 6·884 S	2·875	1·004
4.	2·0452	12·005	1·0705	8·154 U 8·132 S	3·401	2·023
5.	4·017	22·370	1·1362	9·973 U 9·878 S	4·145	3·996

Die Löslichkeit des Salzes in reinem Wasser wurde etwas grösser gefunden, als der von Noyes[1]) angegebene Wert (0·0161). Die Versuche wurden mit Nr. 5 abgeschlossen, da sich herausstellte, dass 5-fach normale Salpetersäure das Thallosalz zu Thallisalz oxydiert, infolge wovon eine gelbe, kristallinische Verbindung (wahrscheinlich $TlCl—TlCl_3$) ausfällt. Dass keine derartige Oxydation in Versuch 5 eingetreten war, ergab sich aus der Abwesenheit der gelben Kristalle und aus der Tatsache, dass die Konzentration nach weiterem, 24 stündigem Rühren nach Erreichung des Gleichgewichtes unverändert blieb. Die zur Sättigung verwendete Zeit in allen frühern Versuchen betrug ca. 16 Stunden.

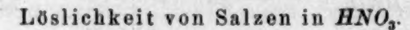
Obgleich es sich als unmöglich erwies, die Versuche weit genug fortzuführen, um festzustellen, ob ein Punkt maximaler Konzentration existiert, so wird durch die Ähnlichkeit der Löslichkeitskurve in Tafel 1 mit derjenigen für Silbersulfat doch wenigstens angedeutet, dass ein solcher Punkt, falls er experimentell realisierbar wäre, bei einer Konzentration der verwendeten Salpetersäure zwischen 6- und 7-facher Normalität erreicht werden würde.

Die Resultate der Tabellen 2—7 sind in Tafel 1 graphisch dargestellt. Die Werte für die weniger löslichen Salze sind mit geeigneten Faktoren multipliziert worden. Die Kurven für Silberacetat und Silberchloracetat sind gerade Linien, deren Gleichungen oben angegeben worden sind. Aus den Neigungswinkeln der sechs Kurven geht hervor, dass die Zunahme der Löslichkeit qualitativ die umgekehrte Reihen-

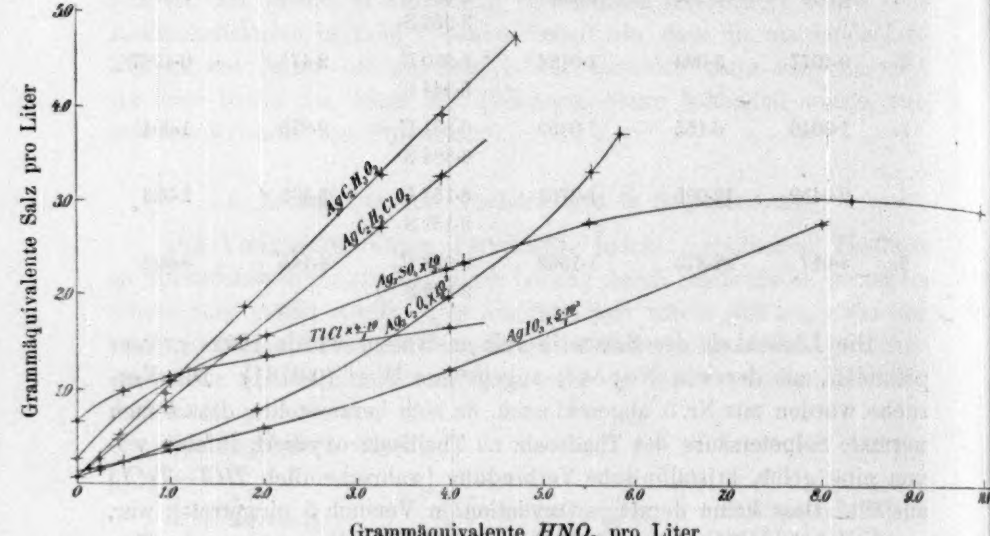
---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **6**, 249 (1890).

folge einnimmt, wie die Stärke der durch die Salze repräsentierten Säuren. So ist die Kurve für das Silberacetat gegen die Horizontalachse stark geneigt, während die Kurve für das Thallochlorid nahezu wagerecht verläuft. Das quantitative Studium dieser Ergebnisse folgt.



Löslichkeit von Salzen in HNO_3.



Theoretischer Teil.

Die erhöhte Löslichkeit eines Salzes in verdünnten Säurelösungen ist vor einiger Zeit von A. A. Noyes[1]) ausführlich erörtert worden. Er gründete seine Rechnungen auf die Dissociationstheorie und das Massenwirkungsgesetz. Die ausgezeichnete Übereinstimmung, die Noyes zwischen seinen experimentellen Ergebnissen und seinen Berechnungen fand, ist für konzentriertere Lösungen nicht zu erwarten, da zwei Faktoren, die in verdünnten Lösungen einen zu vernachlässigenden Wert besitzen, in dem betrachteten Fall sehr stark ins Gewicht fallen. Diese Faktoren sind die Abweichung starker Elektrolyte vom Massenwirkungsgesetz, wie es durch die Ostwaldsche Verdünnungsformel zum Ausdruck kommt, einerseits, und die Wirkung eines Salzes auf die Dissociation des andern, im Unterschied von chemischer Wechselwirkung — der „Neutralsalzwirkung“ von Arrhenius — anderseits. Es ist möglich, den ersten dieser Faktoren durch Anwendung einer pas-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 27, 267 (1898); Journ. Amer. Chem. Soc. 20, 742 (1898).

senden Form des Verdünnungsgesetzes in Rechnung zu ziehen. Dem zweiten Faktor ist bisher noch in keiner Form quantitativ Ausdruck verliehen worden, und er muss daher in quantitativen Arbeiten ausser Betracht gelassen werden, bis die chemische Theorie weiter fortgeschritten ist.

Wir wollen uns der Bezeichnungsweise von Noyes[1]) bedienen und betrachten die Einwirkung einer einwertigen Säure CD auf einen mässig unlöslichen, binären Elektrolyten AB. Bei der Erörterung der sich abspielenden chemischen Reaktion:

$$AB + CD \rightleftarrows AD + CB$$

sollen die grossen Buchstaben die Konzentrationen der vier vorhandenen Ionen und a, b, c und d die Konzentrationen der vier undissociierten Verbindungen bedeuten. Drücken wir die Gesamtkonzentration des gelösten Salzes AB durch m und die Konzentration des Lösungsmittels CD durch n aus, so erhalten wir die folgenden Gleichungen:

$$m = A + a + c, \tag{1}$$

$$m = B + a + d, \tag{2}$$

$$n = C + b + d, \tag{3}$$

$$n = D + b + c. \tag{4}$$

Der Dissociationszustand der vier Verbindungen lässt sich durch die folgenden Gleichungen ausdrücken, von denen 7, 8 und 9 die Form des von Storch[2]) vorgeschlagenen und von Bancroft[3]) ausgearbeiteten Verdünnungsgesetzes haben. In diesen Ausdrücken sind n_b, n_c und n_d exponentielle Konstanten, die für jede Substanz unabhängig bestimmt werden, und k_b, k_c und k_d Gleichgewichtskonstanten, die ebenfalls unabhängig berechnet werden:

$$AB = k, \tag{5}$$

$$a = k_a = m_0(1 - a_a), \tag{6}$$

$$\frac{(CD)^{n_b}}{b} = k_b, \tag{7}$$

$$\frac{(AD)^{n_c}}{c} = k_c, \tag{8}$$

$$\frac{(CB)^{n_d}}{d} = k_d. \tag{9}$$

---

[1]) Loc. cit.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **19**, 13 (1895).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 188 (1899).

Gleichung (5) beruht auf der Konstanz des Löslichkeitsproduktes, einer Grundannahme der Lösungstheorie, die neuerdings durch die Rechnungen von Stieglitz[1]) eine weitere Stütze erhalten hat.

In Gleichung (6) ist die Konzentration von undissociiertem AB, (a), gleich einer Konstanten, k_a, angenommen, deren Wert aus der Löslichkeit der Verbindung in reinem Wasser (m_0) und ihrer Dissociation in konzentrierter Lösung (a_0) berechnet ist. Von den Gleichungen (7), (8) und (9) ist gezeigt worden, dass sie die Dissociation von Elektrolyten in verdünnter Lösung mit grosser Genauigkeit darstellen, und Bancroft[2]) glaubt, dass sie die Verhältnisse in konzentrierten Lösungen richtiger wiedergeben, als irgendeine andere Form des Verdünnungsgesetzes. Die hier vorgeschlagenen Gleichungen unterscheiden sich von den von Noyes bei seinen Berechnungen verwendeten durch Substitution des empirischen Verdünnungsgesetzes in (7), (8) und (9) an Stelle des Ostwaldschen, welches bekanntlich weit davon entfernt ist, die Dissociation starker Elektrolyte richtig auszudrücken.

Unter den gewöhnlichen Versuchsbedingungen werden alle Glieder bekannt sein, ausgenommen die Konzentration der vier Ionen A, B, C und D, die Konzentration der vier molekularen Verbindungen a, b, c und d und die Gesamtlöslichkeit m. Für diese neun unbekannten Grössen sind neun Gleichungen vorhanden, so dass die Auswertung von m möglich ist. Noyes gelangt bei Betrachtung des Falles, in dem die Gleichungen (7), (8) und (9) die von ihm benutzte einfachere Form besitzen, zur Ansicht, dass eine Gleichung, welche nur m als Unbekannte enthält, sich aufstellen liesse, dass aber eine solche Gleichung wahrscheinlich über 100 Glieder enthalten würde. Zur Vereinfachung schlägt er daher ein Annäherungsverfahren vor, das bei der Berechnung von Löslichkeiten in verdünnten Lösungen ausgezeichnete Resultate liefert, das aber nicht ohne Vermeidung sehr grosser Fehler auf Lösungen von den von uns untersuchten Konzentrationen angewendet werden kann. Daher ist für die Zwecke dieser Untersuchung eine Methode zur vollständigen mathematischen Lösung erforderlich, und eine solche Methode soll in den beiden folgenden Abschnitten dieser Abhandlung erörtert werden. Es sollen hierin die beiden wichtigern, von dem experimentellen Teil dieser Arbeit gedeckten Fälle einer Betrachtung unterzogen werden.

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 946 (1908).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 196 (1899).

a. Lösung der Gleichungen ohne vereinfachende Annahmen.

Eine algebraische Lösung, die Noyes im Falle der von ihm vorgeschlagenen Gleichungen zwar schwierig aber möglich fand, ist im Falle der hier angesetzten Gleichung undurchführbar, da die Exponenten der Gleichungen (7), (8) und (9) Bruchzahlen sind, die in der Regel in keinem einfachen Verhältnis zueinander stehen. Es hat sich indessen als möglich erwiesen, ein teils algebraisches, teils graphisches Auflösungsverfahren durchzuführen, mit dessen Hilfe, obgleich es äusserst mühsam ist, durchaus zuverlässige Ergebnisse zu erzielen sind.

Die Methode besteht in der Annahme eines Wertes für A, woraus sich durch Gleichung (5) ein Wert für B ergibt. Als zweite Annahme wird willkürlich ein Wert für C angenommen, und dann wird d aus Gleichung (9) berechnet. Durch Gleichung (3) lässt sich b ermitteln. Aus Gleichung (7) ergibt sich:

$$D = \left(\frac{k_b \, . \, b}{C}\right)^{\frac{1}{n_b}}, \tag{10}$$

wodurch D gegeben ist. Schliesslich lässt sich c aus Gleichung (8) und a aus Gleichung (6) ableiten. Wir können daher aus den willkürlich angenommenen Werten für A und C auf einfach algebraischem Wege Werte für alle unbekannten Grössen ableiten.

Die richtigen Werte von A und C werden durch graphische Methoden bestimmt Aus den Gleichungen (1) und (2) haben wir:

$$A + c = B + d \tag{11}$$

und aus (3) und (4):

$$C + d = D + c. \tag{12}$$

Durch Kombination von (11) und (12) erhalten wir:

$$A + C = B + D. \tag{13}$$

Unter Beibehaltung des zuerst angenommenen Wertes von A wird ein neuer Wert für C gewählt, und alle andern Glieder werden dann wie vorher berechnet. Durch Wiederholung dieses Verfahrens und durch geeignete Wahl der Werte von C lassen sich solche Werte der andern Glieder erhalten, dass $A + c$ und $B + d$, wenn sie gegen C aufgetragen werden, einen Schnittpunkt zeigen, wodurch der dem angenommenen Wert von A entsprechende richtige Wert von C festgelegt wird, so dass nur ersterer als angenommenes Glied zurückbleibt. Aus diesen Werten lassen sich $A + C$ und $B + D$ der Gleichung (13) berechnen. Nun wird ein neuer Wert für A angenommen, und durch dieselbe Rechenweise wie vorher wird der entsprechende Wert von C

aufgefunden. Durch Wiederholung dieses Verfahrens und durch geeignete Wahl der Werte für A können wir schliesslich einen Schnittpunkt finden, wenn wir die Werte von $A + C$ und $B + D$ (Gleichung 13) gegen die angenommenen Werte von A auftragen. Dieser Schnittpunkt stellt den richtigen Wert von A dar, während sich der richtige Wert von C ausfindig machen lässt, indem man die verschiedenen Werte von A und die entsprechenden Werte von C in ein Koordinatensystem einträgt. Aus den auf diese Weise ermittelten richtigen Werten von A und C lassen sich die wahren Werte der übrigen Glieder durch die im ersten Abschnitt dieser mathematischen Diskussion beschriebenen Verfahren erhalten, und durch Substitution der Werte in die Gleichungen (1) oder (2) kann die Löslichkeit des Salzes gefunden werden.

Diese Methode mag hier an einer typischen Berechnung, deren Ergebnisse sich in Tabelle 8 finden, erläutert werden. Es sei die Aufgabe gestellt, die Löslichkeit von Silberacetat in 3·923-fach-norm. Salpetersäure, entsprechend Versuch 6, Tabelle 1, zu berechnen. Wir nehmen für A einen willkürlichen Wert 1·75 an, welcher zwischen den beiden Werten liegt, die für diese Grösse gefunden worden sind, als die Konzentration der Salpetersäure das eine Mal niedriger, das andere Mal höher war (Zeilen 4 und 6 der Tabelle 1)[1]. Setzen wir den Wert von 0·002261 für K von Silberacetat aus Tabelle 10, so ergibt sich aus Gleichuug (5) B gleich 0·001292. Es muss jetzt eine Annahme in bezug auf den Wert von C gemacht werden. Durch Ausprobieren wird gefunden, dass ein angenommener Wert von 0·05329 einen Wert von 3·8822 für $A + c$ und von 3·8263 für $B + d$ liefert. Die abgeleiteten Werte für die andern in Zeile 1 von Tabelle 8 angeführten Grössen werden durch die schon früher beschriebenen algebraischen Berechnungen erhalten. Während A und B konstant gehalten werden, wählen wir zwei etwas grössere Werte für C 0·05330 und 0·05331 und die Rechnungen, deren Ergebnisse in den Zeilen 2 und 3 angegeben sind, führen zu den Werten 3·8449 und 3·8099 für $A + c$ und 3·8270 und 3·8277 für $B + d$. Eine Betrachtung der $A + c$- und $B + d$-Werte in den Zeilen 1 bis 3 zeigt, dass ihre Kurven einen Schnitt-

[1]) Wo hinsichtlich des wahrscheinlichen Wertes von A keine Anhaltspunkte vorliegen, ist es erforderlich, irgendeinen Wert anzunehmen, wie er durch die Dissociationsbeziehungen des fraglichen Salzes nahegelegt wird, und dann durch Rechnung festzustellen, ob die Werte der andern Grössen so ausfallen, dass die Kurven für die Werte $A + c$ und $B + d$ einerseits und für $A + C$ und $B + D$ anderseits, Schnittpunkte aufweisen. Falls der angenommene Wert nicht zu einander schneidenden Kurven führt, müssen neue Werte von a ausprobiert werden, bis die gewünschte Bedingung gefunden ist.

Tabelle 8.

Löslichkeit von $AgC_2H_3O_2$ in 3·923-norm. HNO_3.

	A	B	C	d	b	D	c	$A+c$	$B+d$	$A+C$	$B+D$
1.	1·75	0·001292	0·05329	3·825037	0·044673	1·8347	2·1322	3·8822	3·8263		
2.			0.05330	3·825755	0·043945	1·7936	2·0949	3·8449	3·8270		
3.			0·05331	3·826473	0·043217	1·7527	2·0574	3·8074	3·8277		
4.			0·0533048	3·826100	0·043595	1·7739	2·0768	3·8268	3·8273	1·8033	1·7752
5.	1·725	0·0013107	0·05254	3·825787	0·044673	1·8609	2·1319	3·8569	3·8270		
6.			0·05255	3·826515	0·043935	1·8186	2·0939	3·8139	3·8278		
7.			0·05256	3·827244	0·043196	1·7764	2·0560	3·7810	3·8285		
8.			0·0525475	3·826334	0·044118	1·8290	2·1033	3·8283	3·8276	1·7775	1·8303
9.	1·70	0·00133	0·05177	3·825227	0·046003	1·9660	2·2000	3·9000	3·8266		
10.			0·05178	3·825966	0·045254	1·9223	2·1613	3·8613	3·8273		
11.			0·05179	3·826705	0·044505	1·8782	2·1225	3·8225	3·8280		
12.			0·0517887	3·826609	0·044603	1·8838	2·1279	3·8279	2·8279	1·7518	1·8851
13.	1·7413	0·0012985	0·053040	3·826246	0·043714	1·7895	2·0830	3·8243	3·8275	1·7943	1·7908

$a = 0·019142$ (Tabelle 9)

$m = A + a + c = 3·8434$

$m = B + a + d = 3·8466$

Mittelwert 3·8450

punkt besitzen müssen. Diese Werte werden dann in grösserm Massstab auf Koordinatenpapier gegen die Werte von C aufgetragen. Die Werte von $B + d$ liegen direkt auf einer geraden Linie, während $A + c$ eine nahezu gerade Linie gibt. Der Schnittpunkt entspricht einem Wert von 0·0533048 für C, welcher daher in Zeile 4 zu einer neuen Berechnung verwendet worden ist. Dass das graphische Verfahren genau ist, ergibt sich aus der Übereinstimmung der abgeleiteten Werte von $A + c$ und $B + d$. Nachdem der richtige Wert von C, der dem Wert von 1·75 für A entspricht, festgestellt worden ist, sind in Zeile 4 die Werte für $A + C$ und $B + D$ hinzugefügt.

In Zeile 5 ist für A der neue Wert 1·725 angenommen worden, und auf dieser Grundlage sind die Berechnungen der Zeilen 5, 6 und 7 angestellt. Sie ergeben für C den Wert 0·0525475 (Zeile 8) und führen zu einer guten Übereinstimmung von $A + c$ und $B + d$. Das ganze Verfahren wird dann nochmals wiederholt, indem A gleich 1·70 angenommen wird. Die Resultate sind in den Zeilen 9 bis 12 angegeben. Aus den Werten der Zeilen 4, 8 und 12 werden $A + C$ und $B + D$ ermittelt. Die Werte finden sich in Kolonne 10 und 11. Diese Werte werden nun gegen die entsprechenden Werte von A aufgetragen, welch letzteres sich aus dem Schnittpunkt zu 1·7413 ergibt. Indem schliesslich die Werte von C aus den Zeilen 4, 8 und 12 gegen die entsprechenden Werte von A aufgetragen werden, findet man, dass C gleich 0·05304 sein muss, wenn A gleich 1·7413 ist. Diese Werte werden dann in den endgültigen Berechnungen der Zeile 13 benutzt. Die Werte von m, die aus den Gleichungen (1) und (2) berechnet sind, stimmen sehr gut überein und geben im Mittel 3·845 als Löslichkeit des Salzes in Grammäquivalenten pro Liter.

Es ist notwendig gewesen, die Berechnungen von C, d und b bis zur sechsten oder siebenten Dezimale durchzuführen, da kleine Unterschiede in ihren Werten die andern Grössen stark beeinflussen. Die Methode führt, wenn sie auch sehr langweilig ist, zu einer richtigen Lösung der Gleichungen und ist frei von allen Annahmen ausser den in den Gleichungen enthaltenen.

b. Lösung der Gleichungen, wenn AB das Salz einer starken Säure ist.

Die Methode lässt sich weitgehend vereinfachen, wenn AB ein Salz einer starken Säure ist, dessen Löslichkeit daher durch die Gegenwart des Lösungsmittels CD nicht stark erhöht wird. Unter diesen Bedingungen werden die gebildeten Mengen von c und d gering sein, und folglich wird die Abnahme der Mengen der vorhandenen Ionen

C und D nicht gross sein. Die Gleichungen (14) und (15) können als Annäherungen an die Werte der letztern Grössen aufgestellt werden, und sie sind unter den angenommenen Bedingungen genügend genau; a_b stellt die prozentische Dissociation des Lösungsmittels CD bei der Konzentration n dar.

$$C = (n - d)a_b, \qquad (14)$$

$$D = (n - c)a_b. \qquad (15)$$

Diese zuerst von Noyes[1]) vorgeschlagenen Annäherungen gestatten eine viel leichtere Lösung des Problems, als die vorher wiedergegebene. Es sei die Löslichkeit von Thallochlorid in 2·023-norm. Salpetersäure, entsprechend Versuch 4 der Tabelle 7, zu berechnen. Die Resultate sind in Tabelle 9 angegeben. Es ist hier nur für A notwendig, Annahmen zu machen, dem (in der ersten Kolonne) sechs willkürliche Werte zwischen 0·01485 und 0·00800 zugeteilt worden sind. Die sechs entsprechenden Werte von B ergeben sich aus Gleichung (5), wobei das Löslichkeitsprodukt aus Tabelle 10 genommen worden ist. C und D sind mit Hilfe von Gleichungen (14) und (15) berechnet, worin a_b den Wert 0·77 hat, abgeleitet aus den Konstanten für HNO_3 (Tabelle 10); c und d für diese beiden Gleichungen sind in jedem Fall aus der vorhergehenden Zeile entnommen und in Zeile 1 gleich Null gesetzt worden. Die Werte für c und d sind für die Tabelle mittels der Gleichungen 8 und 9 berechnet. Die siebente und achte Kolonne der Tabelle repräsentieren die Summen $A + c$ und $B + d$, die, wenn sie gegen die entsprechenden Werte von A aufgetragen werden, einen Schnittpunkt liefern, welcher einem A-Wert von 0·01030 entspricht. Diese Zahl dient zu den Berechnungen der Zeile 7, aus der die Löslichkeit m berechnet ist. Dabei sind c und d der Zeile 4 entnommen worden, da dort der Wert von A demjenigen der Zeile 7 am nächsten kommt.

Tabelle 9.

Löslichkeit von $TlCl$ in 2·023-norm. HNO_3.

	A	B	C	D	c	d	$A + c$	$B + d$
1.	0·01485	0·01485	1·558	1·558	0·04978	0·02014	0·06463	0·03499
2.	0·01200	0·01838	1·542	1·519	0·04124	0·02308	0·05324	0·04146
3.	0·01100	0·02005	1·540	1·526	0·03863	0·02443	0·04963	0·04448
4.	0·01000	0·02206	1·539	1·528	0·03587	0·02604	0·04587	0·04810
5.	0·00900	0·02451	1·538	1·531	0·03305	0·02794	0·04205	0·05245
6.	0·00800	0·02757	1·537	1·532	0·03014	0·03019	0·03814	0·05776
7.	0·01030	0·02142	1·539	1·528	0·03671	0·02552	0·04701	0·04694

$n = 2·023$ $\qquad m = A + a + c = 0·04866$

$a = 0·00165$ $\qquad m = B + a + d = 0·04859$

Mittlere Löslichkeit 0·04863

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 27, 271 (1898).

c. Anwendung der Theorie auf die experimentellen Ergebnisse.

Die hier entwickelte Theorie ist durch Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen über die Löslichkeit von Silberacetat und Thallochlorid geprüft worden. Was diese Verbindungen anbetrifft, so stehen die zur Berechnung aller notwendigen Konstanten erforderlichen Daten zur Verfügung. Für die unten folgende Zusammenstellung ist die Exponentialkonstante n nach der von Bancroft[1]) beschriebenen graphischen Methode ermittelt worden, wobei für die Dissociation der Verbindungen Werte benutzt werden, die sich aus der elektrischen Leitfähigkeit in dem Konzentrationsgebiet von $^1/_{1000}$-norm. bis normalen Lösungen ergaben. Durch Halbierung dieser Werte erhält man die Konstanten n_b, n_c und n_d. Die in den Gleichungen (7), (8) und (9) zu substituieren sind. Die Gleichgewichtskonstanten K erwiesen sich innerhalb des erwähnten Konzentrationsbereiches bis auf zu vernachlässigende Abweichungen als gültig. Das Löslichkeitsprodukt für die Substitution in Gleichung (5) ist für die beiden unlöslichen Salze berechnet worden.

Tabelle 10.

Konstanten für Verdünnungsgesetz $\frac{(C)^n}{C_S} = K$ bei 25°.

Elektrolyt	n	$n/2 = n_b, n_c, n_d$	$K = K_b, K_c, K_d$	Löslichkeitsprodukt
1. HNO_3	1·46	0·73	4·100	
2. HCl	1·34	0·67	3·982	
3. $HC_2H_3O_2$	2·00	1·00	0·000018	
4. $AgNO_3$	1·56	0·78	1·165	
5. $AgC_2H_3O_2$	1·74	0·87	0·260	0·002261
6. $TlNO_3$	1·58	0·79	1·025	
7. $TlCl$	1·58	0·79	0·642	0·0002206

1. Daten aus Kohlrausch und Holborn, Leit. der Elektrolyte, S. 160 und 200. Die Zahlen beruhen auf der Leitfähigkeit bei 18°, da die Leitfähigkeit bei 25° nicht gemessen worden ist.
2. Daten aus Ostwald, Lehrb. II, S. 722—723; λ_∞ von Bredig, Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 228 (1894).
3. Konstanten aus Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chemie **3**, 174 (1899).
4. Daten von Loeb und Nernst, angegeben von Bredig, loc. cit.
5. Daten von Loeb und Nernst, Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 959 (1888); Bredig, loc. cit.; Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 223 (1899), berechnet n zu 1·61 und K zu 0·3569. Löslichkeitsprodukt nach Messungen von Goldschmidt, Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 95 (1898).
6. Daten aus Franke, Zeitschr. f. physik. Chemie **16**, 467 (1895) u. Bredig, loc. cit.
7. Daten aus Franke, loc. cit., und Bredig, loc. cit. Löslichkeitsprodukt nach Goodwin, Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 608 (1894).

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 189 (1899).

Tabelle 11 enthält einen Vergleich der experimentellen und der berechneten Werte für die Löslichkeit von Silberacetat in Salpetersäure. Die Berechnung wurde nach der in Tabelle 8 erläuterten Methode ausgeführt. Die Zahlen der Kolonne 3 bedeuten Mittelwerte der Löslichkeit, berechnet nach den Gleichungen (1) und (2). Letztere ergaben Resultate, die bis auf 0·2 % oder noch besser übereinstimmten. Um Ergebnisse von diesem Genauigkeitsgrade mit erträglichem Zeitaufwande zu erreichen, musste eine Rechenmaschine verwendet werden.

Tabelle 11.

Löslichkeit von $AgC_2H_3O_2$ in HNO_3 bei 25°.

	Konzentration der HNO_3	Löslichkeit gefunden	Löslichkeit berechnet	Abweichung
1.	0·4845	0·511	0·5079	— 0·60 %
2.	0·9506	0·970	0·9678	— 0·22
3.	1·789	1·841	1·783	— 3·15
4.	3·269	3·290	3·218	— 2·24
5.	3·923	3·929	3·845	— 2·13
6.	4·703	4·745	4·590	— 3·26
			Mittel	— 1·93 %

Man sieht, dass zwischen den Werten der Kolonnen 2 und 3 eine erstaunliche Übereinstimmung besteht, wenn man bedenkt, dass die hier benutzten Konstanten aus Leitfähigkeitsmessungen in verhältnismässig verdünnten Lösungen abgeleitet worden sind und hier auf Lösungen angewendet wurden, deren Konzentration bis zu 792 g Salz pro Liter steigt. Die Resultate weisen deutlich darauf hin, dass bei der Anwendung der für verdünnte Lösungen geltenden Gesetze, wie sie durch die benutzten Grundgleichungen ausgedrückt werden, auf eine sehr konzentrierte Lösung eines Salzes einer schwachen Säure in einer sehr starken Säure nur ein geringer Fehler entsteht. Die „Neutralsalzwirkung" ist in diesem Falle augenscheinlich nur äusserst gering, und man darf wohl den Schluss ziehen, dass die Dissociationsverhältnisse von Silberacetat in einer Salpetersäurelösung von einem Gehalt von nahezu 300 g Säure pro Liter von den Dissociationsverhältnissen in verdünnt wässeriger Lösung nicht wesentlich verschieden sind. Die Übereinstimmung zwischen den Versuchen und der Theorie ist fast ebenso gut, wie die von Noyes[1]) gefundene, als er mit Silberbenzoat in $^1/_{40}$-norm. oder noch verdünntern Lösungen von Salpetersäure und Chloressigsäure arbeitete. Seine Versuche zeigen eine mittlere Abweichung der beiden Versuchsreihen von ± 1·43 %, mit einer Maximalabweichung von + 2·76 %.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **27**, 283 (1898).

Eine weitere Zusammenstellung berechneter Resultate ist in Tabelle 12 gegeben. Hier ist die Löslichkeit von Thallochlorid nach der in Tabelle 9 erläuterten vereinfachten Methode berechnet worden, denn es ist klar, dass die Gegenwart von $^1/_{20}$ Grammäquivalent des Salzes die Dissociation von nahezu vier Grammäquivalenten Salpetersäure — dies ist das extremste, in den Rechnungen in Betracht gezogene Verhältnis — nicht weitgehend beeinflussen kann.

Tabelle 12.

Löslichkeit von *TlCl* in HNO_3 bei 25°.

	Konzentration der HNO_3	Löslichkeit gefunden	Löslichkeit berechnet	Abweichung
1.	0·000	0·01650	—	—
2.	0·497	0·02475	0·02948	+ 19·2 %
3.	1·004	0·02875	0·03755	+ 30·5
4.	2·023	0·03401	0·04863	+ 43·0
5.	3·996	0·04145	0·06817	+ 64·3

Der Vergleich der Kolonnen 2 und 3 zeigt, dass die Verhältnisse von denjenigen in Tabelle 11 grundverschieden sind. Es ist offenbar, dass die Dissociation von Thallochlorid in sehr beträchtlichem Masse durch das Lösungsmittel beeinflusst wird, denn selbst in der der Zeile 2 entsprechenden verhältnismässig sehr verdünnten Säure ist die Löslichkeit weit niedriger, als der berechnete Wert. Ob der Unterschied im Verhalten dieses Salzes und des Silberacetats auf der Tatsache beruht, dass das Verhältnis von Lösungsmittel zu gelöstem Stoff im ersten Fall bedeutend höher ist, als im zweiten, oder ob er von einer mit der Natur der Salze verbundenen Ursache herrührt, kann hier nicht entschieden werden.

Es ist nicht möglich gewesen, die Löslichkeit der andern untersuchten Salze zu berechnen, da keine Daten über ihre Dissociationsverhältnisse vorliegen. Es ist beabsichtigt, die Messungen für diese Berechnungen später zu beschaffen und das Studium der Löslichkeit anderer Salze in konzentrierten Säuren zu verfolgen, in der Hoffnung, weitern Aufschluss darüber zu erlangen, in welchem Umfange die Dissociation dieser Verbindungen, wie sie sich nach den Gesetzen der verdünnten Lösungen berechnet, durch die Gegenwart eines zweiten Elektrolyten beeinflusst wird.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung können folgendermassen zusammengefasst werden:

1. Die Löslichkeiten von Silberacetat, -chloracetat, -oxalat, -jodat und -sulfat und von Thallochlorid in hochkonzentrierten Lösungen von Salpetersäure sind bestimmt worden.

2. Eine mathematische Lösung der bekannten, die Löslichkeitsbeziehungen betreffenden Gesetze ist vorgeschlagen worden.

3. Der Vergleich der experimentellen und der berechneten Resultate hat gezeigt, dass die Gesetze der verdünnten Lösungen für äusserst konzentrierte Lösungen eines Salzes einer schwachen Säure in einer starken Säure gelten, während die Löslichkeit eines Salzes einer starken Säure, wie dargetan worden ist, unter den gleichen Bedingungen durch einen mit dem Neutralsalzeffekt zusammenhängenden, aber eines quantitativen Ausdruckes noch nicht fähigen Faktors erheblich erniedrigt wird.

Es gereicht uns zum Vergnügen, Herrn Professor Arthur B. Lamb von dieser Abteilung für vielfachen, hilfreichen Rat bei der Ausführung dieser Untersuchung und Herrn Professor T. W. Edmonson von der mathematischen Abteilung für freundliche Unterstützung bei dem mathematischen Teil dieser Arbeit unsern Dank auszusprechen.

New York University, den 15. Mai 1909.

Über Lücken in der Mischungsreihe bei isomorphen Substanzen. II.

Zinkfluorsilikat und Zinkfluorstannat.

Von

W. Stortenbeker.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 26. 5. 09.)

Vor einigen Jahren[1]) habe ich zu zeigen versucht, dass die sog. beschränkte Mischung bei isomorphen Substanzen, welche von vielen Forschern als eine ziemlich häufig vorkommende Erscheinung betrachtet wurde, nicht die Bedeutung hat, welche man ihr beizulegen geneigt war.

Einesteils gibt es ja Fälle, wie den von KH_2PO_4 und $(NH_4)H_2PO_4$, an welchem Retgers[2]) zuerst gemeint hat, die genannte Erscheinung zu beobachten. Die beiden Salze sind ausgezeichnet isomorph, kristallisieren in grossen, wasserhellen, quadratischen Prismen und scheinen dennoch keine komplette Mischungsreihe zu bilden. In den äussern Teilen der Mischungsreihe erhält man zwar gute Kristalle, welche also vorzugsweise eine der beiden Komponenten enthalten (ich nenne sie „äussere Kristalle"), die mittlern Mischungen (mittlere Kristalle) bilden aber immer warzenförmige, trübe Aggregationen. Retgers sagt also: „Die beiden Phosphate können sich nur mischen, wenn eins desselben vorwiegt". Später hat sich jedoch herausgestellt, dass dieses Verhalten, d. h. die Kleinheit der mittlern Kristalle, ziemlich allgemein ist, wenn es auch nicht immer in so starkem Masse vorkommt, und dass es mehr als eine Ausnahme zu betrachten ist, wenn die mittlern Kristalle, wie bei $CoSO_4 . 7 H_2O$ und $FeSO_4 . 7 H_2O$[3]), ebenso gut entwickelt sind als die äussern. Es schien also möglich, dass bei KH_2PO_4 und $(NH_4)H_2PO_4$ die mittlern Mischungen zwar klein, aber doch existenzfähig sind; und Gossner[4]) hat vor kurzem gezeigt, dass dies wirklich der Fall ist.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **43**, 629 (1903).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **3**, 554 (1889).

[3]) Retgers, Zeitschr. f. physik. Chemie **15**, 556 (1894).

[4]) Zeitschr. f. Krist. **44**, 484 (1908).

Anderseits hat man sich vor Verwechslungen mit isodimorphen oder isopolymorphen Körpern zu hüten. Der Begriff: Isopolymorphismus schliesst ja ein, dass von jeder Komponente mehrere Formen existieren, welche aber zum Teil bei der Temperatur, und im allgemeinen bei den Bedingungen der Kristallisation im freien Zustande metastabil oder sogar labil sein können. Die Unterbrechung besteht dann nur in der Reihe der stabilen Mischkristalle. Mischbarkeit von Substanzen, welche ungleiche Kristallform besitzen, ist zwar nicht ausgeschlossen, aber der in vielen Fällen gelungene experimentelle Nachweis solcher metastabilen Formen gibt das Recht, ihr Bestehen auch da vorauszusetzen, wo dieser Nachweis noch nicht gelungen ist. Von den Substanzen, welche als isomorph mit beschränkter Mischbarkeit betrachtet wurden, aber wahrscheinlich isodimorph sind, habe ich früher schon genannt: KNO_3 und $TlNO_3$, $KClO_3$ und $TlClO_3$, KCl und $(NH_4)Cl$, KBr und $(NH_4)Br$. Es freute mich daher zu bemerken, dass Groth[1]) in seinem neuen Standardwerke sich betreffend der beiden erstgenannten Salze durchaus derselben Meinung erklärt; während der Isodimorphismus von $KCl[KBr]$ und $(NH_4)Cl[(NH_4)Br]$ durch Barkers[2]) Untersuchungen eine neue Stütze gewann.

Die schon damals geäusserte Vermutung, dass vielleicht bei isomorphen Substanzen — d. h. bei den aus wässeriger Lösung kristallisierenden, denn die aus dem Schmelzflusse isolierten sind noch wenig untersucht und eignen sich auch weniger zu derartigen Untersuchungen — beschränkte Mischung überhaupt nicht vorkommt, wird aber bestritten von Gossner[3]). Dieser Forscher hat verschiedene Fälle isomorpher Mischung untersucht und durch Bestimmung des spez. Gewichts der sukzessiven Abscheidungen festgestellt, ob die Mischungsreihe als unterbrochen oder nicht unterbrochen betrachtet werden muss. Als Fälle beschränkter Mischbarkeit bezeichnet er die von:

1. $CoSiF_6 . 6H_2O$ und $CuSiF_6 . 6H_2O$
2. $ZnSiF_6 . 6H_2O$ „ $CuSiF_6 . 6H_2O$
3. $ZnSiF_6 . 6H_2O$ „ $ZnSnF_6 . 6H_2O$
4. $NiSiF_6 . 6H_2O$ „ $NiSnF_6 . 6H_2O$
5. $CuSiF_6 . 4H_2O$ „ $CuSnF_6 . 4H_2O$.

Bei 1. und 2. sind aber nach Gossner die Kristalle auf der Kobalt- (resp. Zink-)seite einachsig und normal, während die auf der Kupfer-

[1]) Chemische Kristallographie II, S. 65, 83.

[2]) Zeitschr. f. Krist. 45, 1 (1908).

[3]) Zeitschr. f. Krist. 42, 475 (1906); 43, 130 (1907); 44, 417 (1908). Ber. d. d. chem. Ges. 40, 2373 (1907).

seite als anormal bezeichnet werden. Und auch andere Beobachtungen zeigen, dass hier Isodimorphismus nicht ausgeschlossen ist. Derselbe scheint mir sogar wahrscheinlich, wenn man, wie in nebenstehender Figur geschehen, die von Gossner gefundene Beziehung zwischen Zusammensetzung und spez. Gewicht der Kristalle in Zeichnung bringt. Die spez. Gewichte lassen sich dann viel ungezwungener in zwei Geraden ordnen als in eine.

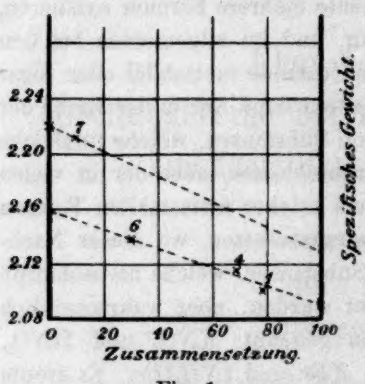


Fig. 1.

Für die drei übrigen Fälle gilt dasselbe aber nicht. Hier ist gar keine Ursache, am direkten Isomorphismus der beiden Komponenten zu zweifeln, und doch hat Gossner aus derselben Lösung Kristalle von sehr verschiedenem spez. Gewicht erhalten, während die dazwischenliegenden mittlern Kristalle nicht auftraten. Seine Ausbreitung der Retgersschen Methode, welche berufen erscheint, beim Studium der Mischkristalle treffliche Dienste zu leisten, hat hier zu Ergebnissen geführt, welche auf anderm Wege, z. B. auf chemisch-analytischem Wege, nicht zu erreichen gewesen wären.

Die Methode verlangt jedoch gut entwickelte Kristalle: „Die Werte in den Beobachtungsreihen", sagt er, „stammen ohne Ausnahme nur von grossen, vollkommenen Kristallabscheidungen her", und, wie gesagt, sind eben in dem mittlern Teile der Mischungsreihe die Kristalle meistens klein und unregelmässig entwickelt. Er sagt zwar auch, dass solches bei den obengenannten Salzpaaren nicht der Fall war; aber die Möglichkeit ist nicht ausgeschlossen, dass entweder Komplikationen auftraten, z. B. eine chemische Verbindung, welche nur auf chemisch-analytischem Weg herauszubringen war, oder dass unter andern Bedingungen der Kristallbildung als zur Züchtung von grossen, gut entwickelten Exemplaren förderlich sind, andere Resultate zu erhalten waren. Im letztgenannten Fall würden wir uns nicht zu kümmern brauchen um das missliche Problem, ob bei langsamer oder bei schneller Kristallabscheidung dem Gleichgewicht besser entsprechende Zustände sich bilden; die Frage ist nur, ob unter andern Umständen die mittlern Kristalle vielleicht möglich sind.

Aus diesen Gründen hielt ich es nicht für überflüssig, eines der Salzpaare, namentlich: $ZnSiF_6 . 6H_2O$ und $ZnSnF_6 . 6H_2O$ näher zu untersuchen.

Beide Salze sind von Marignac[1]) hergestellt und untersucht.

$ZnSiF_6 . 6 H_2O$ kristallisiert aus der wässerigen Lösung, namentlich wenn man dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur eindunsten lässt, in schönen, klaren, trigonalen Prismen, welche nach Gossner das spez. Gewicht 2·139 zeigen.

Das Salz ist käuflich, kann aber auch leicht bereitet werden durch Lösen von Zinkoxyd in Kieselflusssäure. Ein Überschuss von Zinkoxyd ist zu vermeiden, weil sich sonst Kieselsäure abscheidet. Beim Eindampfen auf dem Wasserbade bildet die Lösung eine Haut; man erhält aber bessere, d. h. weniger Mutterlauge einschliessende Kristalle, wenn man die Lösung nicht bis zur Hautbildung eindampft, resp. die entstandene Haut durch Wasserzusatz wieder auflöst.

Das Salz ist luftbeständig und kann in Glasflaschen aufbewahrt, die Lösung aber nicht in Glas oder Porzellan eingedampft werden.

$ZnSnF_6 . 6 H_2O$ kristallisiert nicht so leicht als das Fluorsilikat. Grössere Exemplare, welche frei von Einschlüssen und gut ausgebildet sind, bekommt man selten. Wahrscheinlich aus denselben Ursachen zeigen die grössern Kristalle meistens nicht das richtige spez. Gewicht, welches nach Gossner 2·445 beträgt; man findet oft nur 2·3—2·4. Die Kristalle verwittern leicht und greifen, wenn sie mit Glas in Berührung sind, dieses an; aufbewahrt werden sie deshalb in Gefässen aus Zelluloid oder Guttapercha, auch wohl in Pappschachteln, welche in ein Stöpselglas gestellt werden.

Zur Bereitung des Salzes wurde Zinkstannat, welches beim Vermischen von Zinksulfat- und Kaliumstannatlösungen als gallertartiger Niederschlag erhalten wird, nach dem Auswaschen in reiner Flussäure gelöst:

$$ZnSnO_3 + 6 HF = ZnSnF_6 + 3 H_2O.$$

Weil Kaliumstannat aber stark alkalisch ist und leicht Kohlensäure aus der Luft anzieht, ist das $ZnSnO_3$ meistens mit Zinkcarbonat verunreinigt und folglich das Fluostannat mit dem ebenfalls von Marignac[2]) beschriebenen Zinkfluorid, $ZnF_2 . 4 H_2O$; von welchem es durch wiederholtes Umkristallisieren zu trennen ist. Man beachte dabei, dass Zinkfluorid, im Gegensatz zum Fluorstannat, leicht hydrolytisch zersetzt wird, namentlich beim Erwärmen, unter Bildung eines unlöslichen, basischen Fluorids; und weiter, dass sich ZnF_2 zwar in Gegenwart von Flusssäure ziemlich gut auflöst, aber von reinem Wasser viel schwieriger aufgenommen wird als das leichtlösliche $ZnSnF_6$.

Es war nicht leicht, für diese Salze und ihre Mischungen eine

[1]) Ann. d. Mines [5] **15**, 221 (1859).

[2]) Ann. Chim. Phys. [3] **60**, 305 (1860). Das spez. Gewicht fand ich zu 2·36 (20°).

nicht zu umständliche und doch genaue analytische Bestimmungsmethode aufzufinden. Viele vergebliche Versuche wurden angestellt, um Zinn und Zink durch einmalige Fällung zu trennen; es sei denn mittels Schwefelwasserstoff oder auf elektro-analytischem Wege. Bei geringem Säuregehalt war immer das Zinn zinkhaltig, und bei grösserem wurde es nicht vollständig niedergeschlagen. Schliesslich gelang die Bestimmung — und namentlich in den Kristallen, wenn also das Totalgewicht der betreffenden Salze bekannt ist — folgendermassen:

Marignac hat gefunden, dass $ZnSiF_6$ beim Glühen, zuerst im bedeckten, nachher im offenen Tiegel, unter Verlust von SiF_4, quantitativ in ZnO übergeht; $ZnSnF_6$ dagegen, beim Glühen an der Luft, ein Gemisch von ZnO und SnO_2 gibt, welches nötigenfalls noch durch verdünnte Salpetersäure getrennt werden kann. Im erstern Falle hinterlässt also das kristallisierte Salz einen Rückstand von 25·77%, im letztern von 57·17%.

Ich versuchte jetzt, auch ein Gemisch der beiden Salze auf diesem Wege — d. h. also durch Glühen, zuerst im bedeckten, nachher im offenen Tiegel — zu analysieren und erhielt die folgenden Resultate:

		Berechnet	Gefunden
1.	$ZnSiF_6 . 6H_2O$	25·77%	25·68%
2.	$ZnSnF_6 . 6H_2O$	57·17 „	57·14 „
3.	Gemisch von 474·2 mg Silikat, 442 „ Stannat	40·92 „	40·87 „
4.	SnO_2 daraus	17·76 „	17·93 „

Das Glühen kann im Platintiegel geschehen, wenn derselbe im glühenden Zustande nur nicht mit reduzierenden Flammengasen in Berührung ist.

Es wurden nun gemischte Lösungen bekannten Gehalts hergestellt und die daraus hervortretenden Kristallisationen analysiert und ausserdem auf ihr spez. Gewicht untersucht, um zu sehen, ob dasselbe nach der Mischungsregel zu berechnen war; d. h. ob die Retgerssche Regel hier, wenn auch nur angenähert, zutraf[1]). Die Antwort muss bejahend lauten: Ich fand z. B. für einen Kristall von 7·5 Mol.-%: 2·417. Berechnet: 2·423.

Eine genaue Prüfung der Retgersschen Regel, obgleich sie eben in diesem und ähnlichen Fällen von grossem Interesse gewesen sein

[1]) Gossner hat zwar versucht, dieselbe durch eine kompliziertere, in welche das Molekularvolumen eintritt, zu ersetzen. Ich möchte aber bemerken, dass die Gossnersche Regel sich den vorhandenen Beobachtungen jedenfalls nicht besser anschliesst als die von Retgers, und theoretisch auch nicht besser begründet erscheint als diese.

würde, musste aber unterlassen werden, weil die dazu nötigen genauen Gehaltsbestimmungen, namentlich an einschlussfreien Individuen aus dem mittlern Teil der Mischungsreihe, nicht möglich sind. In Verbindung mit den kristallographischen Daten folgt aber mit grosser Wahrscheinlichkeit, dass die beiden Komponenten nur eine Reihe von Mischkristallen bilden.

Die Kristallisation der Lösungen aus etwa 40 g der in verschiedenen Verhältnissen gemischten, reinen Salzen wurde so geleitet, dass sich in 16—20 Stunden, bei einer mittlern Temperatur von 12°, 2—4 g der Mischkristalle abschied. Dabei zeigte sich die gewöhnliche Erscheinung: die in den äussern Lösungen erhaltenen Kristalle waren gross und gut entwickelt, namentlich die nach der Silikatseite gelegenen, während die mittlern Lösungen nur Aggregate von kleinen Kristallen lieferten, deren Flächen oft wie angeätzt aussahen. Das spez. Gewicht variierte bei den Kristallisationen der äussern Lösungen zwischen engen Grenzen, so dass leicht ein mittleres spez. Gewicht zu bestimmen war; während die kleinen Kristalle der mittlern Lösungen zwischen etwas weitern Grenzen sich bewegten, was bei der schnellen Änderung, welche dort die Zusammensetzung der Kristalle, im Vergleiche mit derjenigen der Lösung erfährt, auch sehr begreiflich ist. Niemals fand sich aber im spez. Gewicht einer solchen Kristallisation eine „Lücke“. Nachstehende Tabelle und Figur zeigen den gefundenen Zusammenhang zwischen Gehalt von Lösung und Kristallen, in Molekularprozenten Fluorsilikat ausgedrückt:

Lösung	Kristalle
90	97·5
80	94·5
73	89
71	82
64	27·5
50	9·7
30	2·4

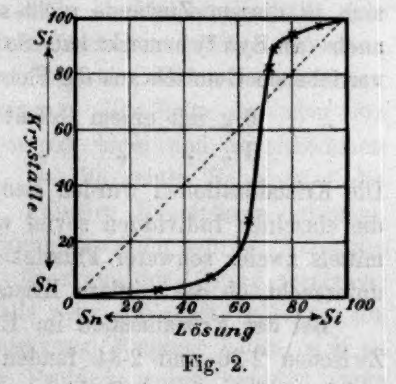


Fig. 2.

Wie aus der Figur ersichtlich, tritt im mittlern Teile der Kurve eine sehr starke Änderung im Gehalt der Kristalle ein. Die Analysen ergaben dort auch sehr wenig übereinstimmende Resultate.

Nun hat Gossner gefunden, dass aus einer Lösung, welche beide Salze in molekularen Mengen enthielt, sich zuerst Kristalle mit überwiegendem Fluorsilikatgehalt vom spez. Gewicht 2·16 ungefähr, dagegen beim weitern Eindampfen ein Gemisch von solchen mit dem spez.

Gewicht ± 2·17 (92 Mol.-%) und mit dem spez. Gewicht ± 2·40 (13 Mol.-%) abschieden. Es würde also eine Mischungsreihe bestehen von 2·139 bis 2·17 und von 2·40—2·445, während der mittlere Teil fehlen würde.

Gossner hat jedoch offenbar seine Kristalle im Exsikkator, also sehr langsam entstehen lassen. Die Möglichkeit besteht dann, dass sie zwar im Anfange eine der mittlern Teile entsprechende Zusammensetzung gehabt, sich aber beim Anwachsen, entweder dem reinen Fluorsilikat oder dem reinen Fluorstannat genähert haben. Ich fand früher bei den Mischkristallen der isomorphen Sulfate Änderungen der Zusammensetzung, welche wahrscheinlich durch das Wachstum hervorgerufen werden[1]). Man würde auch fast erwarten können, dass, wenn man die mittlern Kristalle, in deren Natur es liegt, klein zu bleiben, zum Anwachsen zwingt, ihre Zusammensetzung sich derartig ändern wird, dass ihre vergrösserten Flächen im Gleichgewicht mit der Lösung bleiben, d. h. fast nur aus einer der Komponenten bestehen.

Um dies zu prüfen, habe ich ein grösseres Quantum der Lösung bereitet, welche dem mittlern Teile der Verhältnisisotherme (Fig. 2) entspricht, und ungefähr 68[2]) Molekülprozente Fluorsilikat enthält. Die daraus bereiteten Kristallisationen wurden auf ihr spez. Gewicht untersucht nach der Schwebemethode, in Gemischen von trocknem, in vacuo destilliertem Bromoform und trocknem Benzol, und zwar zuerst in gepulvertem Zustande. Es zeigte sich aber bald durch besondere Versuche mit Mischungen von bekannter Zusammensetzung, dass dieselben sich in diesem Zustande nicht scharf trennen lassen, was gelegentlich auch van Eyk[3]) bemerkt hat. So erhielt ich bei der Trennung von einem verriebenen Gemisch aus 6 g Fluorsilikat und 3 g Fluorstannat ungefähr:

6 g mit einem Gehalt von 90 Mol.-% Fluorsilikat,
3 „ „ „ „ „ 21 „ „ .

Die Kristallisationen wurden also später nur so weit zerkleinert, dass die einzelnen Individuen soviel wie möglich erhalten blieben, und dann mittels zweier schwerer Flüssigkeiten vom spez. Gewicht 2·26 und 2·34 untersucht, ob die mittlern Kristalle fehlten.

Bei der Kristallisation im Exsikkator war dies wirklich der Fall. Zwischen 2·26 und 2·34 fanden sich nur einige wenige Aggregate, welche meistens nach Zerkleinerung ebenfalls getrennt werden konnten.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 117 (1900).

[2]) Gossners Ausgangslösung muss, wie aus seinen Beobachtungen folgt, noch reicher an Fluorsilikat gewesen sein. Sie war also nicht äquimolekular, sondern enthielt 3—4 Mol. Fluorsilikat auf 1 Mol. Fluorstannat.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 455 (1899).

Die Kristallindividuen mit hohem und mit niedrigem spez. Gewicht waren aber im allgemeinen nicht innig gemischt; es fanden sich im Gegenteil Kolonien von kleinern Individuen mit hohem spez. Gewicht, also hohem Fluorstannatgehalt und mehr isolierte grössere Individuen, die fast nur aus Fluorsilikat bestanden.

Bei schnellerer Kristallisation (16—20 Stunden) aus einer schwach übersättigten Lösung erhielt ich aber ein Aggregat von mikroskopisch kleinen, körnigen Individuen, die, obgleich sie den reinen Salzen der Form nach ähnlich waren und auch meistens als ein Ganzes auslöschten, doch bei mikroskopischer Prüfung durch unregelmässiges Wachstum oder Zwillingsbildung einen ziemlich komplizierten Eindruck machten. Bei der Trennung mittels schwerer Flüssigkeiten lag fast alles zwischen 2·26 und 2·34; von einem der best entwickelten Kriställchen war das spez. Gewicht 2·327 (17·5°). Die Analyse einer Portion ergab 45 Mol.-%, was nach Retgers' Regel zu einem spez. Gewicht 2·318 führen würde. Der Versuch wurde mehrmals wiederholt, ergab aber immer ähnliche Resultate.

Ausser den beiden beschriebenen, ziemlich gut definierten Kristallisationswegen gibt es aber noch verschiedene andere, die sich nicht so gut übersehen lassen. Lösungen zwischen 60 und 75 Mol.-% Fluorsilikat geben oft Anlass zu ganz unerwarteten Resultaten, was bei dem sehr steilen Verlauf der Verhältnisisotherme in diesem Gebiet auch gar nicht Wunder nehmen kann.

Man könnte natürlich behaupten, dass die kleinen Kristalle nur dadurch ein spez. Gewicht zeigen, welches zwischen den von Gossner gezogenen Grenzen liegt, weil sie alle Aggregate sind von noch kleinern Individuen verschiedener Zusammensetzung. Ich halte das aber für unwahrscheinlich, einerseits weil sie immer klein und unvollkommen ausfallen unter denselben Umständen, wo die reinen Salze oder die äussern Kristalle in gut entwickelten, grössern Exemplaren auftreten, während man doch keine solche Wirkung erwarten würde, wenn die äussern Kristalle sich nur nebeneinander aus der Lösung absetzten; anderseits weil die Mischung jedenfalls sehr innig ist, während die obigen Individuen gleicher Zusammensetzung Neigung haben, sich zu Kolonien zu vereinigen. Zur nähern Prüfung wurde versucht, eine Methode zu finden, um die silikat- und stannatreichen Individuen mikroskopisch zu unterscheiden; es sei denn durch den Brechungsindex (Schroeder v. d. Kolks-Methode[1]) oder durch den oben angegebenen Unterschied in der Neigung zum Verwittern — jedoch vergeblich.

[1] Zeitschr. f. anal. Chemie 38, 615 (1900).

Alles zusammengenommen scheint es mir, dass in dem Fall von $ZnSiF_6 . 6H_2O$ und $ZnSnF_6 . 6H_2O$ eine kontinuierliche Mischungsreihe besteht; dabei aber auch eine Neigung zur Entmischung vorhanden ist, welche beim Wachsen der Kristalle zu den von Gossner beobachteten Erscheinungen führen kann.

Nach Wulff[1]) mischen sich K_2SO_4 und Cs_2SO_4, obgleich Glieder einer typisch isomorphen Reihe, im kristallisierten Zustande gar nicht. Zwischen diesem Fall und demjenigen der unbeschränkten Mischbarkeit werden wahrscheinlich Übergangszustände bestehen. Ich möchte aber betonen, dass es nicht notwendig ist, dass dieselben die Form der Mischbarkeit mit einer „Lücke" annehmen. Diese Form besteht zwar bei den Flüssigkeiten, aber nicht bei den Gasen, und die Mischung von isomorph kristallisierenden Substanzen ist eigentlich besser mit derjenigen von Gasen vergleichbar als von Flüssigkeiten.

Bei isomorphen Substanzen besteht grosse Ähnlichkeit in den Eigenschaften der Moleküle wie bei den Gasen, und das Molekularvolumen, dessen Bedeutung neuerdings wieder mehr in den Vordergrund tritt (z. B. durch Tuttons[2]), Gossners[3]), Barkers[3]) Untersuchungen), ist sowohl in dem einen wie in dem andern Fall fast gleich.

Flüssigkeiten verhalten sich jedoch ganz verschieden. Während im allgemeinen kristallisierte, feste Substanzen sich entweder mischen oder nicht mischen, ist bei Flüssigkeiten beschränkte (partielle) Mischbarkeit in grösserm oder geringerm Grade die meist vorkommende Erscheinung. Weiter ist die Grenze zwischen vollständig und beschränkt mischbaren Flüssigkeiten sehr veränderlich z. B. mit der Temperatur, und Beziehungen im Molekularvolumen oder sonstigen Eigenschaften, welche entweder für vollständig oder für beschränkt mischbare Flüssigkeiten gültig sind, sind meines Wissens nicht bekannt.

---

[1]) Zeitschr. f. Krist. **42**, 569 (1906).

[2]) Zeitschr. f. Krist. **44**, 130 (1908).

[3]) Loc. cit. Barker hat aus Mangel an Material den Versuch, ob bei $ZnSiF_6 . 6H_2O$ und $ZnSnF_6 . 6H_2O$ parallele Verwachsung eintritt, nicht angestellt. Ich habe gefunden, dass, wenn man eine frische Spaltfläche eines Fluorsilikatkristalles mit Fluorstannatlösung benetzt, die Kristalle des letztern sich nicht parallel auf den erstern orientieren.

Haag, im Mai 1909.

Die elektromotorische Kraft von Jodkonzentrationsketten, deren eine Elektrode an Jod gesättigt ist.

Von

A. P. Laurie[1]).

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 6. 09.)

Diese Untersuchung wurde in der Absicht unternommen, die Zahl der freien Jodionen in Jodkaliumlösungen verschiedener Konzentration, die mit Jod gesättigt waren, zu bestimmen.

Die Nernstsche Gleichung für Jodkonzentrationsketten kann folgendermassen geschrieben werden:

$$E = 0{\cdot}029\,55\left(\log\frac{J_2}{(J)^2} - \log\frac{J_2'}{(J')^2}\right), \tag{1}$$

wo J_2 und J_2' die Konzentrationen von freiem Jod und J und J' die Anzahl der an den beiden Elektroden vorhandenen Jodionen sind.

Wir betrachten zunächst die Nachbarschaft der von der verdünnten Jodlösung umgebenen Elektrode. Die Verteilung zwischen Jodkalium und Jod ist durch das Massenwirkungsgesetz bedingt:

$$\frac{KJ.J_2}{KJ_3} = k. \tag{2}$$

Nennen wir a die Gesamtzahl der zugefügten Jodkaliummoleküle, b die Gesamtzahl der zugefügten Jodmoleküle und x die gesamte Anzahl der vorhandenen freien Jodmoleküle, so haben wir:

$$\frac{(a-b+x)x}{b-x} = k. \tag{3}$$

Durch Ausmultiplizieren und Umstellen erhalten wir aus dem ersten Glied:

$$\frac{kb}{a-b+k} = x \tag{4}$$

eine Gleichung, die innerhalb des Gebietes der tatsächlich verwendeten Lösungen zur Bestimmung des Wertes von x benutzt werden kann. Der

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von W. Neumann.

Mittelwert von k, aus den ersten vier Jakowkinschen Tabellen entnommen, beträgt 0·00138[1]).

Durch Anwendung der Gleichung (4) können wir die Anzahl der vorhandenen freien Jodmoleküle — das ist der Wert von J_2' — berechnen. Des weitern können wir, falls die Menge des zugefügten Jods im Vergleich zur Gesamtmenge des Jodkaliums sehr gering ist, annehmen, dass die Zahl der vorhandenen Jodionen aus den bekannten Ionisationskonstanten für Jodkalium von der benutzten Konzentration berechenbar sind. Wir erhalten so den ganzen Wert des Ausdruckes $\log \frac{J_2'}{(J')^2}$.

Wenn wir nun die die andere Elektrode umgebende, mit Jod gesättigte Lösung betrachten, und wenn wir annehmen, dass die Löslichkeit in Wasser durch die Gegenwart von Jodkalium nicht beeinflusst wird, ausser insofern, als die beiden Stoffe sich miteinander verbinden, so erhalten wir für den Wert von J_2 die Löslichkeit von Jod in Wasser bei 25° — das ist 0·00134 Moleküle in 1000 ccm.

Wenn wir die Flüssigkeitspotentiale an den Berührungsstellen der Lösungen vernachlässigen könnten, wären wir daher in der Lage, die Zahl der in der gesättigten Lösung vorhandenen Jodionen zu berechnen, indem wir einfach die bekannten Werte in Gleichung (1) einsetzen und die E. K. der Kette messen.

Soweit Jodkalium in Frage kommt, ist der Unterschied der Geschwindigkeit der Kalium- und der Jodionen so gering, dass das Flüssigkeitspotential sehr klein sein müsste, aber wir haben auch die Gegenwart von J_3-Ionen in Betracht zu ziehen. Dort, wo die Anzahl der J_3-Ionen im Vergleich zu der Zahl der Jodionen sehr gering ist, kann diese E. K. zweifellos vernachlässigt werden, und bei frühern Messungen der E. K. solcher Jodketten habe ich gezeigt, dass, falls die Gesamtmenge des vorhandenen Jods im Verhältnis zu derjenigen des Jodkaliums klein ist, die experimentellen Resultate ergaben, dass das Berührungspotential ausser acht gelassen werden kann.

In diesen Versuchen aber haben wir in der Umgebung der einen Elektrode eine im Vergleich zur Gesamtjodkaliummenge sehr beträchtliche, in der Umgebung der andern Elektrode eine sehr kleine Jodkonzentration. Wir können daher bei der Berechnung der Zahl der vorhandenen Jodionen diese mögliche Fehlerquelle nicht mehr vernachlässigen.

In der Absicht, den Betrag dieses Berührungspotentials zu bestimmen,

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **20**, 36 (1896).

benutzte ich das von Cumming[1]) herrührende Verfahren. Nachdem ich zunächst die E. K. der Kette mit Jodkaliumlösung zwischen den entsprechenden Lösungen von Jod in Jodkalium gemessen hatte, ersetzte ich die Jodkaliumlösung durch eine zehnfachnormale Lösung von Ammoniumnitrat und mass die E. K. von neuem.

In den folgenden Tabellen ist die E. K. in Jodkalium angegeben und auch die Korrektion, die durch Ersatz des Jodkaliums durch Ammoniumnitrat als Zwischenelektrolyt erhalten wurde.

Vor Angabe der experimentellen Ergebnisse ist eine etwas nähere Betrachtung der von Jakowkin untersuchten Massenwirkungsgleichung notwendig. Es ist klar, dass in der Form, in der sie oben geschrieben ist, keine Rücksicht auf die relativen Beträge des vorhandenen ionisierten und nichtionisierten Kaliumjodids und Kaliumtrijodids genommen wird. Dawson[2]) zeigt, dass es hier notwendig ist, getrennt die drei Massenwirkungsgleichungen:

$$KJ \rightleftarrows K + J,$$
$$KJ_3 \rightleftarrows K + J_3,$$
$$J_3 \rightleftarrows J_2 + J$$

in Betracht zu ziehen, wenn die Jakowkinsche Gleichung erschöpfend untersucht werden soll. Dawsons Untersuchung ist unter der Annahme ausgeführt, das KJ_3 das einzige anwesende Polyjodid ist. Die Gegenwart höherer Polyjodide würde die Verhältnisse offenbar noch weiter verwickeln; es ist aber durch die Jakowkinschen und Dawsonschen Resultate bewiesen worden, dass solche höhere Polyjodide in verdünnten Lösungen höchstens in sehr geringen Mengen vorhanden sein können.

Wenn wir dann eine verdünnte, mit Jod gesättigte Jodkaliumlösung betrachten, und wenn wir die gesamte vorhandene Jodmenge bestimmen, so wird uns diese Menge minus die Löslichkeit von Jod in Wasser (0·00134) die Gesamtmenge des gebundenen Jods liefern, welches in einer verdünnten Lösung als völlig in der Gestalt von ionisiertem oder nichtionisiertem KJ_3 vorliegend angesehen werden kann.

Nachdem die Zahl der vorhandenen Jodionen in der oben beschriebenen Weise ermittelt worden ist, können wir offenbar die Gesamtzahl der nicht verbundenen KJ-Moleküle bestimmen, indem wir den Ionisationsfaktor für die betreffende Konzentration des Jodkaliums anwenden. Weiterhin sollte, falls unsere Untersuchungsmethoden richtig sind, der

[1]) Trans. Faraday Society 2, Teil 3.
[2]) Chem Soc. Trans. 79, 239.

Gesamtbetrag der unverbundenen *KJ*-Moleküle (festgestellt durch die Bestimmung der Anzahl Jodionen mittels der E. K.) vermehrt um die Gesamtzahl der verbundenen *KJ*-Moleküle (bestimmt durch die Titration der gesättigten Jodlösung) gleich der gesamten zur Lösung gefügten Anzahl *KJ*-Moleküle sein, solange die Annahme berechtigt ist, dass das einzige in merklicher Menge vorhandene Polyjodid das KJ_3 ist. Wenn aber eine merkliche Menge höherer Polyjodide als KJ_3 vorhanden wäre, würde dies nicht mehr zutreffen, denn die Zahl der vorhandenen verbundenen *KJ*-Moleküle, wie sie sich aus der Bestimmung der E. K. ergibt, würde niedriger ausfallen, als die Gesamtzahl der verbundenen Jodmoleküle, wie sie durch die Titration ermittelt wird.

Die Messungen der E. K. der Jodkonzentrationsketten wurden mit einem Dolezalekschen Elektrometer ausgeführt. Die Lösungen waren dabei in den kleinen, mit Stopfen verschlossenen Elektroden enthalten, die in der oben angeführten Abhandlung[1]) abgebildet sind.

Um die Korrektion für die Berührungspotentiale zu ermitteln, wurden die verschlossenen Elektroden aus der Jodkaliumlösung, in die sie tauchten, in die Ammoniumnitratlösung von der gleichen Temperatur übergeführt und die Ablesungen vorgenommen, nachdem die Elektroden ein bis zwei Stunden zum Absetzen Zeit gehabt hatten.

Die erhaltenen Resultate waren etwas unregelmässig, aber ich betrachte den Fehler in jedem einzelnen Falle als ein Millivolt wahrscheinlich nicht übersteigend.

Der Jodsättigungspunkt wurde folgendermassen bestimmt: Eine Jodkaliumlösung, die die erforderliche Konzentration besass und die geringe Menge Jod enthielt, die für die eine Elektrode notwendig war, wurde zunächst bereitet. Diese Elektrode wurde dann mit der Lösung gefüllt und mit dem Stopfen verschlossen, und dieselbe Lösung wurde in die Flasche gegossen, in die die beiden mit Stopfen versehenen Elektroden eingetaucht werden sollten.

Dann wurde die andere Elektrode mit grob gepulvertem Jod angefüllt und mit Hilfe einer dünnen Pipette etwas von der gleichen Lösung zwischen das Jodpulver fliessen gelassen, bis die Elektrode voll war. Sie wurde darauf mit dem Stopfen versehen und zusammen mit der andern Elektrode in die Flasche gesenkt. Die ganze Kette wurde dann mit Paraffinkitt verschlossen und in den Thermostaten gebracht. Die E. K. stieg gewöhnlich rasch, erreichte in ungefähr 24 Stunden ihr Maximum und blieb dann einige Tage lang konstant. Ablesungen, die nach einer Woche vorgenommen wurden, zeigten gewöhnlich ein lang-

[1]) Proc. Roy. Soc. Edin. **28**, 382 (1908); Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 615 (1908).

sames Fallen der E. K. an. Letzteres rührte wahrscheinlich her von der allmählichen Diffusion des Jodes von der Elektrode mit der hohen Konzentration durch die Lösung zu der Elektrode mit der niedrigen Konzentration.

Das benutzte Jod und Jodkalium waren Mercks reine Präparate. Zur Kontrolle wurde ein Präparat von besonders reinem Jod hergestellt, durch Auflösen des Merckschen reinen Jods in konzentrierter Jodkaliumlösung, Ausfällen durch Verdünnen mit Wasser, Auswaschen, Trocknen über Calciumnitrat und darauf folgendes Sublimieren. Die Einführung dieses Jodes anstatt des vorher benutzten in die Elektrode verursachte keine merkliche Änderung der E. K.

Obgleich alle angegebenen Werte das Resultat von nicht mehr als einer Messung sind, wurden die wichtigern Werte mehr als einmal mit frisch bereiteten Lösungen bestimmt, und es ergab sich, dass sie sehr gut übereinstimmten (in verdünnten Lösungen innerhalb 0·0003 Volt). Die dazwischen liegenden Werte geben, wenn sie graphisch dargestellt werden, eine vollkommen glatte Kurve (Fig. 1). In konzentrierten Lösungen kann der Sättigungspunkt nicht ganz so scharf bestimmt werden, aber ein Fehler von 1 Millivolt ist die äussere Grenze.

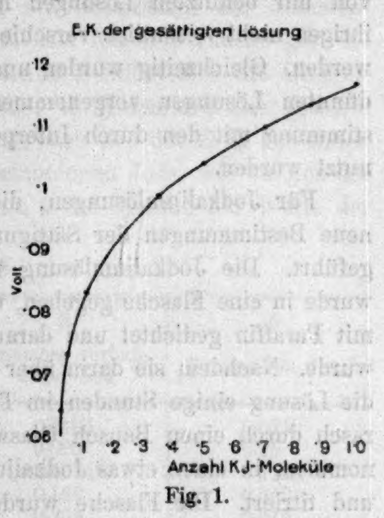


Fig. 1.

Die folgende Tabelle enthält 1. die vorhandene Anzahl von Jodkaliummolekülen, 2. die Anzahl der in der Elektrode mit der verdünnten Jodlösung vorhandenen Jodmoleküle, 3. die E. K., wenn Jodkaliumlösung von der gleichen Konzentration die beiden mit Stopfen verschlossenen Elektroden verbindet, 4. die durch Eintauchen der verschlossenen Elektroden in Ammoniumnitrat erhaltene Korrektion der E. K., 5. die aus der korrigierten E. K. berechnete Anzahl der vorhandenen Jodionen und 6. die Gesamtmenge des anwesenden unverbundenen Jodkaliums.

Alle angegebenen Ammoniumnitratkorrektionen sind experimentell bestimmt worden, mit Ausnahme derjenigen für 0·7-norm. *KJ*. Diese wurde durch Interpolation erhalten.

Tabelle 1.

E. K. von gesättigter Jodlösung gegen 0·0005 Jodmoleküle.

Anzahl *KJ*-Moleküle	Anzahl Jodmoleküle	E. K.	NH_4NO_3 Korrektion	Anzahl Jodionen	Gesamtes freies *KJ*
0·025	0·0005	0·0640	+ 0·0030	0·0117	0·0127
0·05	0·0005	0·0728	+ 0·0034	0·0226	0·025
0·115	0·0005	0·0830	+ 0·0039	0·05	0·056
0·344	0·0005	0·0987	+ 0·0044	0·135	0·157
0·5	0·0005	0·1040	+ 0·0046	0·184	0·22
0·7	0·0005	0·1099	+ 0·0055	0·23	0·273
0·85	0·0005	0·1136	+ 0·0064	0·256	0·307
1·0	0·0005	0·1172	+ 0·0008	0·264	0·317 [1])

Um den Betrag des anwesenden verbundenen Jodes festzustellen, wurde die Menge für die verdünnten Lösungen durch Interpolation aus den Ergebnissen von Noyes und Seidensticker[2]) berechnet. Da die von mir benutzten Lösungen in bezug auf den *KJ*-Gehalt von den ihrigen nicht wesentlich verschieden sind, kann dies unbedenklich getan werden. Gleichzeitig wurden unabhängige Bestimmungen für diese verdünnten Lösungen vorgenommen, und es ergab sich so gute Übereinstimmung mit den durch Interpolation erhaltenen Zahlen, dass sie benutzt wurden.

Für Jodkaliumlösungen, die stärker als 0·1-norm. waren, wurden neue Bestimmungen der Sättigungspunkte auf die folgende Weise ausgeführt. Die Jodkaliumlösung mit einem Überschuss an festem Jod wurde in eine Flasche gegeben, die mit einem Stopfen gut verschlossen, mit Paraffin gedichtet und darauf in einen 25°-Thermostaten gebracht wurde. Nachdem sie darin über eine Woche rotiert worden war, wurde die Lösung einige Stunden im Thermostaten absetzen gelassen, ziemlich rasch durch einen Bausch Glaswolle in eine graduierte Pipette aufgenommen, in einen etwas Jodkaliumlösung enthaltenden Kolben gebracht und titriert. Die Flasche wurde dann verschlossen, noch einige Tage weiterrotiert, und darauf eine neue Probe entnommen und titriert. Die zweite Titration stimmte, wie die folgenden Zahlen zeigen, mit der ersten sehr nahe überein.

---

[1]) Dieser Wert stimmt nicht mit dem von Maitland [Z. f. Elektroch. 12, 265 (1906)] angegebenen überein, aber in seine Rechnungen geht der Crotoginosche Wert für die E. K. einer Kette mit jodgesättigter normaler *KJ*-Lösung ein, und wahrscheinlich ist hier eine beträchtliche Korrektion für das Berührungspotential infolge der J_3-Ionen erforderlich.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 27, 357 (1898).

Tabelle 2.

Jodsättigung.

Anzahl KJ-Moleküle	Anzahl Jodmoleküle		
0·025	0·0125 + 0·00134	Interpoliert aus den Resultaten von Noyes	
0·05	0·025 + 0·00134		
0·115	0·0575 + 0·00134		
	1. Bestimmung	2. Bestimmung	Mittel
0·344	0·189	0·190	0·1895
0·5	0·295	0·297	0·296
0·7	0·440	0·442	0·441
0·85	0·579	0·578	0·5785
1·0	0·712	0·711	0·7115

Man wird diese Werte etwas höher finden, als die von Bruner[1]) erhaltenen, sie sind aber für die Zwecke dieser Abhandlung als richtig angenommen worden. Aus diesen Werten, vermindert um die Löslichkeit von Jod in Wasser, erhalten wir die Gesamtzahl der Jodmoleküle, die mit Jodkalium verbunden sind. Die folgende Tabelle gibt die gefundenen Ergebnisse wieder. In Kolonne 1 findet sich die Gesamtzahl der vorhandenen Jodkaliummoleküle, in Kolonne 2 die gesamte Menge des nichtverbundenen KJ, wie sie sich aus der E. K. berechnet, in Kolonne 3 die Gesamtmenge des verbundenen Jods, wie sie aus der Titration erhalten wurde, und in Kolonne 4 die Summe der Werte der Kolonnen 2 und 3.

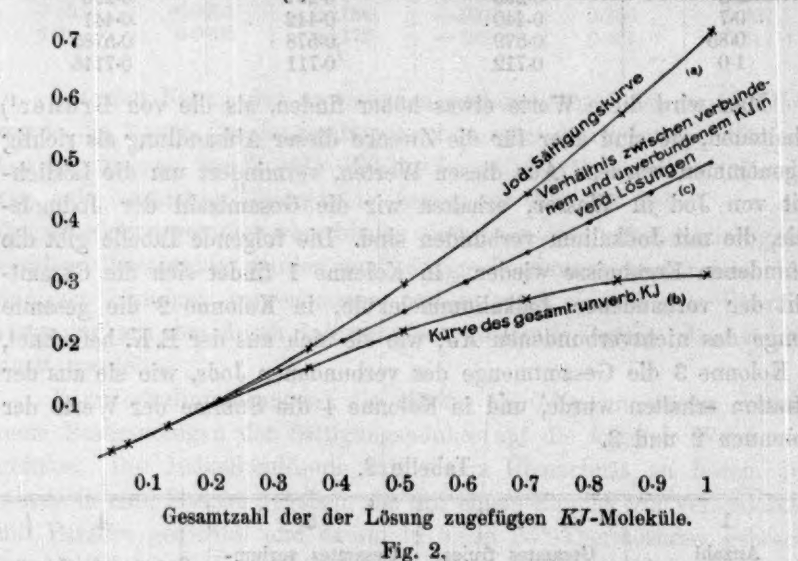
Tabelle 3.

1 Anzahl KJ-Moleküle	2 Gesamtes freies KJ	3 Gesamtes verbundenes Jod	4 Summe von 2 u. 3
0·025	0·0127	0·0125	0·0252
0·05	0·025	0·025	0·05
0·115	0·056	0·0575	0·1135
0·344	0·157	0·189	0.346
0·5	0·22	0·295	0·515
0·7	0·273	0·440	0·713
0·85	0·307	0·578	0·885
1·0	0·317	0·711	1·028

Diese Tabelle lehrt, dass in den verdünnten Lösungen die gesamten nichtverbundenen KJ-Moleküle vermehrt um die gesamten verbundenen Jodmoleküle gleich der Zahl der gesamten vorhandenen KJ-Moleküle sind, während in den konzentriertern Lösungen (bis zu 1-norm. KJ) das Jod in geringem Überschuss vorhanden ist, was auf die Gegenwart geringer Mengen höherer Polyjodide hindeutet. Für die verdünnten

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **26**, 150 (1898).

Lösungen rechtfertigen die Ergebnisse die Methode, da die Gesamtmenge des nichtverbundenen Jodkaliums sehr gut mit den Resultaten von Jakowkin und Noyes übereinstimmt. Mit der Erhöhung der Konzentration der Jodkaliumlösungen und der Zunahme der Löslichkeit des Jodes nimmt die Menge des unverbundenen Jodkaliums ab. Die Resultate sind deutlicher aus Fig. 2 zu ersehen. Die Gesamtzahlen der vorhandenen Jodkaliummoleküle sind als Abszissen aufgetragen, die Ordinaten sind für Kurve (a) die gesamten Mengen der verbundenen Jodmoleküle und für Kurve (b) die Gesamtzahlen der freien Jodkaliummole-



Gesamtzahl der der Lösung zugefügten KJ-Moleküle.

Fig. 2.

küle gewählt. Die gerade Linie (c) zeigt die Beziehung, die in verdünnten Lösungen zwischen verbundenem Jod und unverbundenem Jodkalium besteht.

Diese Resultate zeigen deutlich, dass bis zu normalen Jodkaliumlösungen sehr wenig höheres Polyjodid als KJ_3 vorhanden ist, falls wir die Methode für Lösungen bis zu dieser Konzentration als verlässlich betrachten.

Obgleich die Wahrscheinlichkeit, dass die Nernstsche Gleichung unrichtige Resultate liefert, umso grösser wird, je konzentrierter die Lösungen sind, schien es doch von einigem Interesse, die E. K. einer Kette mit dreifach normalem KJ zu messen, da diese Lösung eine Anzahl Jodmoleküle auflöst, die gleich der Anzahl KJ-Moleküle ist, so dass die entstehende Lösung als ausschliesslich aus KJ_3 bestehend betrachtet werden kann. Die Resultate werden die folgenden:

E. K. = 0·101; NH_4NO_3-Korrektion = 0·02; Zahl der Jodionen = 0·23.
Gesamtes unverbundenes KJ = 0·275.

Man sieht, dass, obgleich das gesamte nichtverbundene KJ nicht stark abgenommen hat, es jetzt einen sehr geringen Bruchteil des gesamten vorhandenen KJ ausmacht, so dass selbst diese Lösung sehr wenig Polyjodid enthält, das höher ist, als KJ_3. Die Menge ist indessen jetzt ganz merklich und nimmt zweifelsohne von diesem Punkte an rasch zu.

Es schien auch von Interesse, die Anzahl Jodionen festzustellen, die sich in einer Reihe von Lösungen vorfinden, welche man erhält, wenn man zu normalem KJ steigende Mengen Jod, bis zum Sättigungspunkt, hinzufügt. Jakowkin hat gezeigt, dass für solche Lösungen der Wert von k 0·001365 beträgt, falls wenig Jod anwesend ist, dass er aber mit steigenden Mengen Jod dauernd abnimmt. In meiner frühern Abhandlung bestimmte ich die E. K. einer Reihe von Ketten, die 0·0139 Moleküle Jod in normalem KJ an der einen Elektrode enthielten (der Wert von k für diese Lösung beträgt 0·001365) und an der andern Elektrode die Reihe von Jodkonzentrationen, die in der Jakowkinschen Tabelle angegeben sind, bis einschliesslich 0·508 Jod. Diese Werte sind bei 20·4° gemessen, aber auf 25° umgerechnet und in Tabelle 4 zusammengestellt worden. Überdies sind Messungen an konzentriertern Lösungen bis einschliesslich zum Sättigungspunkt ausgeführt worden. Diese elektromotorischen Kräfte sie ebenfalls in Tabelle 4 angegeben, zugleich mit den Kontaktpotentialen, wie sie für einige der Lösungen ermittelt worden sind, Fig. 3 zeigt die elektromotorischen Kräfte gegen die Jodkonzentrationen aufgetragen, Fig. 4 die Korrektionen gegen die Jodkonzentrationen.

Diese Ergebnisse können auch dazu benutzt werden, die Anzahl der Jodionen in den konzentrierten Lösungen zu berechnen. Denn für die verdünnten Jodlösungen können wir die Menge des vorhandenen Jodes aus dem von Jakowkin angegebenen k-Wert für diese Lösung, nämlich 0·001365, berechnen, und wir können ohne erhebliche Fehler annehmen, dass die Zahl der vorhandenen Jodionen durch den Ionisationsgrad des normalen KJ gegeben sei. Anderseits kann die Menge des freien Jodes an der konzentrierten Jodelektrode unter Benutzung des von Jakowkin für die betreffende Konzentration bestimmten k-Werte berechnet werden.

Jakowkin hat allerdings die k-Werte nicht für konzentriertere, als 0·508-norm. Jodlösungen bestimmt, wenn aber die sich ändernden Werte von k von 0·001365 abgezogen, und die Differenzen gegen die

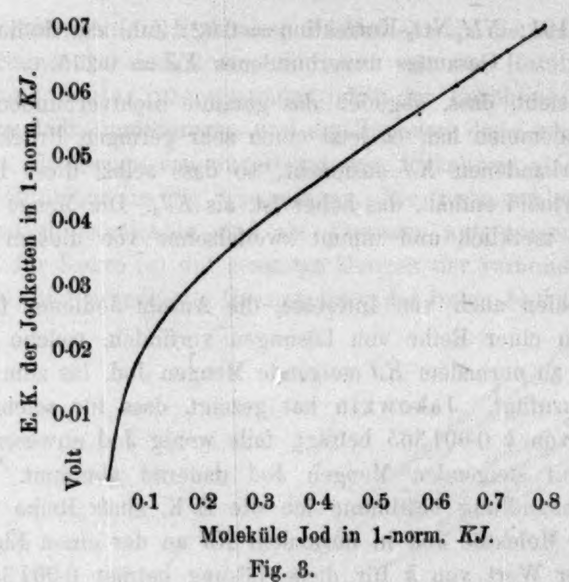


Fig. 3.

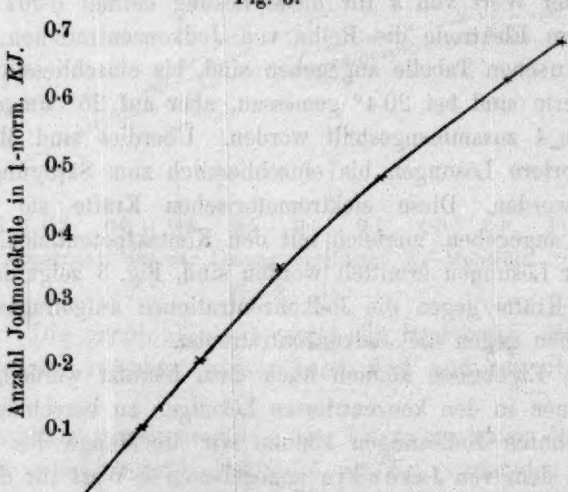


Fig. 4.

Jodkonzentrationen aufgetragen werden, so findet sich, dass die Kurve nahezu eine gerade Linie darstellt. Wenn diese gerade Linie verlängert wird, bis sie durch den Punkt für die Sättigung mit Jod (0·71) hindurchgeht, und wenn der so erhaltene k-Wert dazu benutzt wird, die Menge des in einer gesättigten Lösung vorhandenen freien Jodes

zu berechnen, so beträgt der erhaltene Wert sehr angenähert 0·00134. Man ist daher berechtigt, diese Kurve zur Bestimmung der k-Werte für 0·508- bis 0·71-norm. Jodlösungen zu verwenden. Die folgende Tabelle enthält die aus den gemessenen elektromotorischen Kräften in der oben beschriebenen Weise berechnete Anzahl der Jodionen.

Tabelle 4.

Elektromotorische Kräfte von Jodlösungen in norm. KJ mit 0·00139-norm. J_2 in der verdünnten Elektrode.

Zahl der Jodmoleküle	E. K.	NH_4NO_3-Korrektion	Anzahl freie Jodionen
0·0322	0·0110	0·0003	0·758
0·056	0·0187	0·0005	0·738
0·109	0·0277	0·0010	0·708
0·209	0·0382	0·0020	0·636
0·279	0·0441	0·0026	0·566
0·362	0·0498	0·0033	0·522
0·508	0·0597	0·0051	0·402
0·57	0·0644	0·006	0·353
0·61	0·0672	0·0065	0·325
0·65	0·0701	0·0071	0·299
0·70	0·0734	0·0078	0·274
0·712	0·0745	0·008	0·262

Man wird aus der Tabelle ersehen, dass die Anzahl der in der gesättigten Lösung vorhandenen Jodionen, bestimmt aus der E.K. gegen eine in bezug auf Jod 0·0139-norm. verdünntere Elektrode, sehr gut übereinstimmt mit der Zahl, wie sie sich aus der Messung gegen 0·0005-norm. Jod ergibt. (Wenn $k = 0·00138$ an Stelle von 0·00136 bei der Berechnung verwendet wird, wird diese Zahl ein wenig geändert.) Wenn man bedenkt, dass die Jodkonzentration in dem einen Fall 0·0005 und im andern 0·0138 betrug, so ist die Übereinstimmung zwischen diesen beiden Zahlen überaus befriedigend.

Am andern Ende der Tabelle findet sich die Anzahl der Jodionen in einer Lösung, die in bezug auf Jod 0·03-molar ist. Wenn die Zahl der J_3-Ionen, die dieser Menge Jod entspricht, zu der Zahl der Jodionen, wie sie sich aus der Messung der E. K. ergibt, hinzuaddiert werden, so stimmt die Gesamtzahl der Jodionen mit der aus der Leitfähigkeit einer normalen KJ-Lösung erhaltenen überein.

Eine sehr interessante Kurve lässt sich auf folgende Weise aus diesen Resultaten konstruieren (Fig. 5). Wir nehmen die Zahl der Jodionen als Abszissen und die resp. Jodkonzentrationen als Ordinaten. Auf der Grundlinie markieren wir die Zahl der Jodionen, die in einer normalen KJ-Lösung vorhanden sind, und gegenüber von 0·71 für Jod

markieren wir die Zahl der Jodionen, die sich in der gesättigten Lösung vorfinden. Dann verbinden wir diese beiden Punkte durch eine gerade Linie. Die Zwischenwerte liegen dann, wie man finden wird, längs dieser Linie und weichen von ihr nicht stärker ab, als es sich durch die Versuchsfehler rechtfertigt.

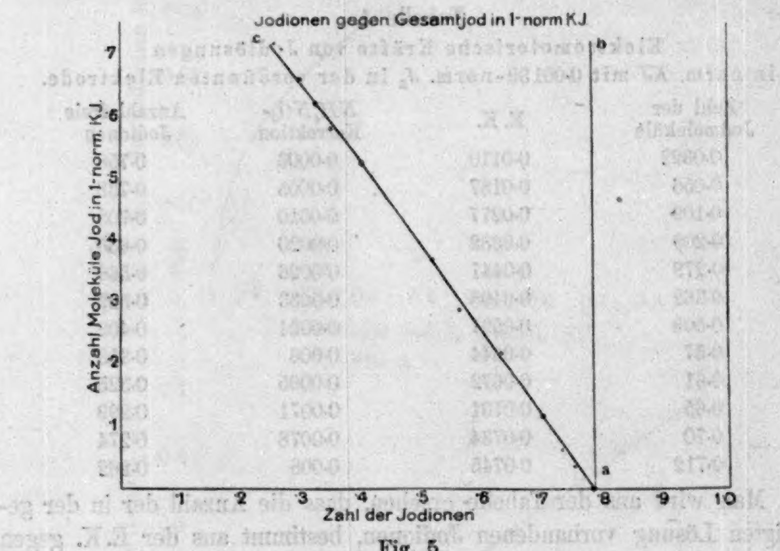


Fig. 5.

Dawson hat gezeigt, dass die Ionisation von KJ_3 gleich derjenigen von KJ ist, so dass, wenn wir das Verhältnis von verbundenem zu unverbundenem K-Ion betrachten, offenbar das nichtionisierte K-Ion konstant bleibt und in der Figur durch die senkrechte Linie ab, die von 0·79 der Grundlinie ausgeht, dargestellt wird. Die Verteilung des K-Ions zwischen die Ionen J' und J_3' dagegen wird für jede beliebige Jodmenge in der Lösung, durch die Linie ac angegeben. Es ergibt des weitern aus dieser Figur, dass KJ_3 praktisch der einzige vorhandene Komplex ist. Denn wenn wir die Lösung betrachten, die 0·5 Moleküle Jod enthält, so finden wir, dass die Zahl der vorhandenen freien Jodionen 0·41 beträgt. Das bedeutet, dass die Menge des vorhandenen freien KJ ungefähr 0·5 ausmacht, so dass 0·5 KJ-Moleküle zur Verbindung mit den 0·5 Jodmolekülen zu KJ_3, zurückbleiben. Wenn beim Zusatz von mehr Jod zu dieser Lösung höhere Komplexe gebildet werden würden, würde die Kurve keine gerade Linie mehr bleiben.

Wenn wir wiederum in der Jakowkinschen Abhandlung die Tabelle für normales KJ betrachten, so ergibt sich, dass in einer normalen

KJ-Lösung, die sehr wenig Jod enthält, die Dissociationskonstante für $J_3 \rightleftarrows J_2 + J$ gleich derjenigen in verdünnten Lösungen ist.

Wenn aber die Menge des Jodes in der Lösung erhöht wird, ändert sich diese Dissociationskonstante, indem die J_3-Moleküle stabiler werden. In verdünnten Lösungen kann die Jodmenge variiert werden, ohne diese Konstante zu beeinflussen, aber in Gegenwart einer sehr konzentrierten Jodlösung, wie sie in norm. KJ vorliegt, nimmt die Tendenz des KJ_3, zu dissociieren, ab. Aus diesem Grunde ist es möglich, in diesen Lösungen mehr Jod aufzulösen. Denn die gesamte Menge des auflösbaren Jodes wird durch die Löslichkeit von Jod in Wasser und durch den Wert von k bestimmt. Wenn k kleiner ist, so lässt sich augenscheinlich, in Anbetracht der Gleichung $\frac{x(a-b+x)}{b-x} = k$, das Verhältnis von gesamtem aufgelösten Jod zu dem gesamten vorhandenen KJ weiter treiben. bis der Grenzwert von x, nämlich 0·001 34, erreicht ist.

Während sich daher die erhöhte Löslichkeit des Jodes bis zu gewissen Konzentrationen des KJ durch eine Änderung der Dissociationskonstante der J_3-Ionen erklären lässt, beruht die Bildung noch höherer Polyjodide in noch konzentriertern Lösungen zweifellos auf der Tatsache, dass diese höhern Jodide nur unter dem Einfluss sehr hoher Konzentrationen beständig sind und daher erst dann in beträchtlichen Mengen aufzutreten beginnen.

Zum Schluss danke ich Herrn King für seine Unterstützung und dem Carnegie Trust für seine Stiftung, die mir die Ausführung dieser Versuche ermöglichte.

Bemerkung zu der Arbeit: „Über die Kristallisation aus wässerigen Lösungen."

Zweite Mitteilung.

Von

R. Marc.

Infolge eines Versehens meinerseits sind leider eine Anzahl Druckfehler stehen geblieben, von denen die für den Sinn wichtigen hier richtiggestellt werden sollen:

Seite 477, Zeile 14 von oben, letzte Zahl: 0·033° statt 0·038°.

„ 479, Tabelle 2, Nr. 8, Rubrik K_1 unkorr., 3. Zahl von oben: 92·2 statt 92·9.

„ 481, „ 4, „ 38, lies:

K_1 unkorr.	K_1 korr.
74·7	74·7
89·2	87·5
94·1	90·9

usw. wie im Text.

„ 481, „ 4, „ 39, Rubrik K_1 unkorr., letzte Zahl lies: 149 statt 19.

„ 482, „ 13 von oben lies: 323 statt 303.

„ 484, „ 4 „ „ „ Errechnung statt Erreichung.

„ 492, „ 13 „ „ „ v_K und $v_A = 0$ statt $v_K + v_A = 0$

„ 492, „ 14 „ „ „ $K.u$ statt K_u und $K.(-u)$ statt $K_{(-u}$.

Isomorphie ternärer Mischungen bei Vorhandensein von Mischungslücken.

Von

Ernst Jänecke.

(Mit 70 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 6. 5. 09.)

I. Von Schreinemakers [1]) sind in einer Reihe von Abhandlungen die ternären Systeme untersucht, bei denen die zugehörigen binären Systeme vollständige Mischbarkeit in festem Zustande zeigen. In diesen Fällen sind ternäre Mischkristalle jeden beliebigen Mischungsverhältnisses vorhanden.

Die vorliegenden Untersuchungen sollen nun diejenigen Fälle behandeln, bei denen ebenfalls zwischen den drei Stoffen Isomorphie herrscht, bei denen aber in den binären Systemen Mischungslücken sowohl in festem als in flüssigem Zustande auftreten können.

Es ist bekannt, dass zwei Stoffe isomorph sein können auch dann, wenn es nicht möglich ist, Mischkristalle jeder beliebigen Zusammensetzung herzustellen. Solche Fälle findet man bei den binären Metallmischungen, die in der folgenden Abhandlung untersucht werden sollen, aber auch in Salzgemischen können solche Lücken auftreten. So bilden z. B. die Bromide von Thallium, Silber und einwertigem Kupfer mit den Chloriden und Jodiden dieser Metalle aus dem Schmelzfluss lückenlose Reihen von Mischkristallen, während die Chloride mit den Jodiden eutektische Mischungen ergeben, also eine Mischungslücke der Mischkristalle in festem Zustande besitzen [2]).

Die Art des Verhaltens der aus diesen Salzen herstellbaren ternären Mischungen ist daher in dem Folgenden mit enthalten.

A. Eines der binären Systeme besitzt eine Mischungslücke in festem oder flüssigem Zustande.

Besitzt nur eines der drei binären Systeme, die in einem ternären Systeme als Grenzfälle enthalten sind, eine Mischungslücke, so lassen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 52, 513—550 (1905).

[2]) Mönkemeyer, Beilageband. 2. Neues Jahrb. f. Mineralogie 1906, S. 1.

sich acht verschiedene Typen unterscheiden. Zu den Typen I und II gehört ein Eutektikum, zu III und IV ein Übergangspunkt, zu V und VI eine Mischungslücke in flüssigem Zustande und ein Eutektikum, und zu VII und VIII eine Mischungslücke in flüssigem Zustande und ein Übergangspunkt in einem binären Systeme. Die Typen I, III, V, VII unterscheiden sich von II, IV, VI, VIII durch die Temperaturrichtung, in welcher sich die Lücke aus dem binären Systeme in das ternäre fortsetzt. Bei I, III, V, VII fällt die Temperatur hierbei, bei II, IV, VI, VIII steigt sie.

Bei der Besprechung ist nicht wie bei Schreinemakers von dem thermodynamischen Potential ausgegangen, sondern es sind die Untersuchungen gleich in Beziehung zur Temperatur dargestellt.

Bei den verschiedenen Typen sind verschiedene Fälle möglich, je nachdem, ob ternäre Maxima oder Minima auftreten, oder ob die binären Mischungen ohne Mischungslücken Maxima und Minima zeigen. Da bisher kein Beispiel für ein Maximum in der Schmelzkurve zweier binärer Mischungen bekannt ist, sind die sich darauf beziehenden Fälle nicht berücksichtigt. Hiervon abgesehen, dürften alle für die Typen I—IV möglichen Fälle berücksichtigt sein. Für die Typen V—VI lassen sich bei Anlehnung an I—IV ebenfalls sämtliche möglichen Fälle (Maxima wiederum ausgeschlossen) konstruieren.

Eines der binären Systeme besitzt eine Mischungslücke in festem Zustand.

Typus I, II, III, IV.

Typus I.

Unter der Voraussetzung, dass die Stoffe A und B erstens ein Eutektikum miteinander bilden, und dass zweitens auf Zusatz von C die eutektische Temperatur erniedrigt wird, hat man den Typus I. Dieser Fall tritt stets ein, wenn der Schmelzpunkt von A sowohl wie von B durch Zusatz von C erniedrigt wird (Figg. 1—15), er kann auch auftreten, wenn nur der Schmelzpunkt einer der beiden Stoffe A oder B auf Zusatz von C erniedrigt wird.

Wenn die beiden Stoffe A und B in festem Zustande eine Mischungslücke besitzen, während jeder für sich mit dem dritten Stoffe C in festem Zustande sich vollständig mischt, so muss das Verhalten der ternären Mischkristalle derartig sein, dass es im Grenzfall, wenn die Menge eines Stoffes Null wird, das der binären Mischkristalle wiedergibt. Hat also das binäre System AB bei der eutektischen Temperatur die Mischungslücke EF (Figg. 1 und 2), so muss sich in dem Diagramm,

welches auf das Vorhandensein der ternären Mischkristalle Bezug nimmt (Fig. 2), ein Kurvenzug EHF ergeben, derart, dass mit Ausnahme des Gebietes $EDFH$ alle Punkte des Dreieckes ternäre Mischkristalle darstellen. Was das Gleichgewicht angeht, so ist jeder Punkt des Dreieckes ausserhalb des Gebietes $EDFH$ mit einem bestimmten

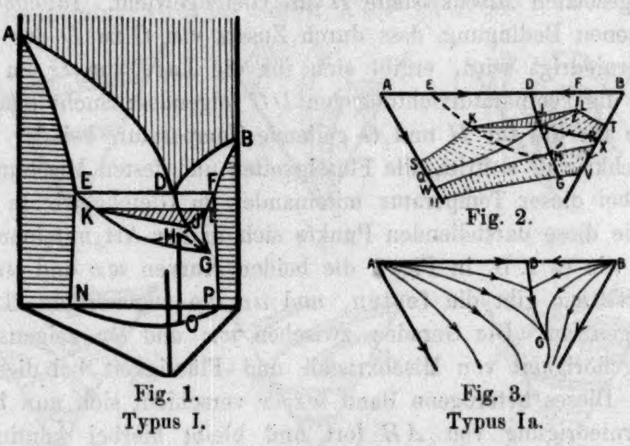


Fig. 1.
Typus I.

Fig. 2.

Fig. 3.
Typus Ia.

andern Punkte des Dreieckes derart verknüpft, dass für eine bestimmte Temperatur der erste Punkt die feste Mischung darstellt, welche mit der durch den zweiten Punkt dargestellten flüssigen Mischung bei der zugehörigen Temperatur im Gleichgewichte ist. Da im flüssigen Zustande vollständige Mischbarkeit vorhanden ist, umfassen die Punkte für die flüssigen Mischungen das ganze Dreieck. In dem binären Systeme AB gibt es nun das invariante eutektische Gleichgewicht EDF (Figg. 1 u. 2), d. h. es kann nur bei einer bestimmten Temperatur eine Flüssigkeit bestimmter Zusammensetzung (D) mit zwei Mischkristallen ebenfalls bestimmter Zusammensetzung (E und F) im Gleichgewichte sein. Bei Hinzutreten noch eines unabhängigen Bestandteiles C wird das Gleichgewicht zwischen einer Flüssigkeit und zwei festen Mischkristallen monovariant. Es gibt also verschiedene Temperaturen, bei denen bestimmt zusammengesetzte Flüssigkeiten mit zwei festen Körpern im Gleichgewicht sind. Für die angenommenen Bedingungen ist die Zusammensetzung der zugehörigen festen Mischkristalle durch Punkte auf EHF gegeben, während die zugehörige Flüssigkeit auf DG liegt (Fig. 2). Für D ist Gleichgewicht mit E und F vorhanden, während z. B. Flüssigkeit J auf DG mit K und L im Gleichgewichte ist. Bewegt man den Punkt J auf DG von D weg, so müssen die Punkte auf EHF, K und L, welche diesem zugehören, sich einander

immermehr nähern, bis sie, wenn G erreicht ist, in H zusammenfallen. Auf der Linie DG bedeuten also alle Punkte mit Ausnahme vom Endpunkt G bestimmte flüssige Mischungen, welche bei bestimmten Temperaturen mit zwei bestimmten festen Mischungen im Gleichgewichte sind. Die Flüssigkeit G ist dagegen nur mit einem bestimmt zusammengesetzten Mischkristalle H im Gleichgewicht. Infolge der angenommenen Bedingung, dass durch Zusatz von C zu D der Schmelzpunkt erniedrigt wird, ergibt sich für die Lage von G im Dreieck, und für die Temperaturrichtung von DG folgendes: Sucht man in dem Dreiecke für die für H und G geltende Temperatur, bei der nur eine Art Mischkristall auftritt, alle Flüssigkeiten und festen Mischungen auf, welche bei dieser Temperatur miteinander im Gleichgewichte sind, so lassen die diese darstellenden Punkte sich in der Art miteinander verbinden, wie es z. B. in Fig. 2 die beiden Kurven wx und uv zeigen. Die Kurve wx gibt die festen, und uv die zugehörigen flüssigen Mischungen an. Die Geraden zwischen wx und uv zeigen die Zusammengehörigkeit von Mischkristall und Flüssigkeit bei dieser Temperatur. Dieses heterogene Band $wxuv$ verschiebt sich nun bei Temperaturerniedrigung von AB fort und bleibt hierbei kontinuierlich. Innerhalb des Gebietes wC hat man also das Verhalten, welches von Schreinemakers eingehend untersucht wurde. Bei Temperaturerhöhung zerfällt das heterogene Band in zwei Teile, welche durch ein Dreieck KJL verbunden sind. Aus dieser Auseinandersetzung folgt, dass man unter den gemachten Annahmen ein Bild hat, wie es Fig. 2 zeigt. Wenn die Temperatur der „eutektischen Linie" DG fällt, von D nach G, so liegt der kritische Punkt G ausserhalb des Gebietes von $EDFH$. Die Art, wie die Fig. 2 sich nach unten ergänzen kann, ersieht man aus den Figg. 4—9. In Fig. 4 tritt kein Minimum zwischen AC oder BC auf. Fig. 5 zeigt ein Minimum M in den binären Mischungen AC, Fig. 6 zeigt ausser diesem (M_1) ein ternäres Minimum (M_2). Die Figg. 7—9 zeigen je ein Minimum zwischen AC und BC, Fig. 7 einen Sattel in S und Fig. 9 ein ternäres Minimum in M_3. Dieses sind die sechs möglichen Arten, in welchen Fig. 3 nach unten ergänzt werden kann. In diesen Fällen findet stets eine Erniedrigung der Schmelzpunkte von A und B auf Zusatz von C statt. Die Fig. 16 stellt nun einen Fall dar, der ebenfalls dem Typus I angehört, wobei jedoch der Schmelzpunkt von B auf Zusatz von C erhöht wird. Ein anderer nicht gezeichneter Fall ist hierbei noch der, bei welchem ein ternäres Minimum auftritt (Ib_2). Die Legierungen AC bilden dann ein Minimum miteinander. Die Bedeutung

der andern auf diesen Typus bezüglichen Figuren wird weiter unten erörtert.

Die Fig. 1 soll noch in Parallelprojektion den Zusammenhang der Flüssigkeiten auf DG mit den festen Stoffen auf EHF in Beziehung zur Temperatur darstellen. Die Flüssigkeit J ist bei der zugehörigen Temperatur mit den festen Stoffen K und L im Gleichgewichte. Bei tieferer Temperatur wird das Gebiet EHF zu NOP.

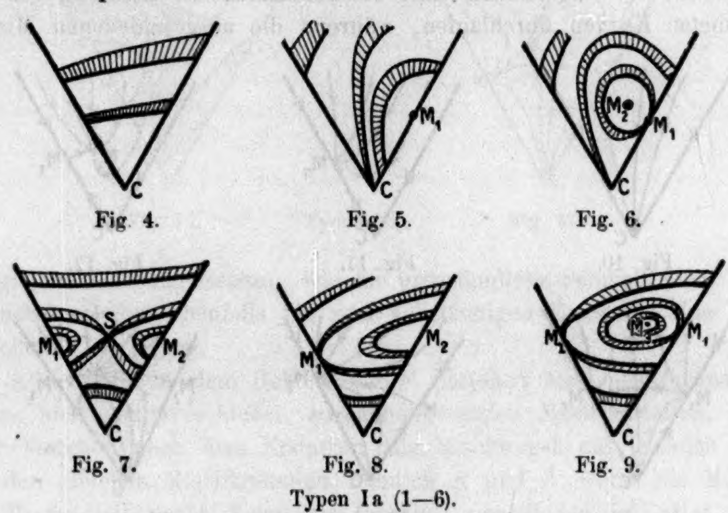


Fig. 4. Fig. 5. Fig. 6.

Fig. 7. Fig. 8. Fig. 9.

Typen Ia (1—6).

Erstarrungsvorgänge bei Typus I.

Was die Erstarrungsvorgänge angeht, so sind an dieser Stelle nur diejenigen Vorgänge zu behandeln, bei welchen das Gleichgewicht zwischen einer Flüssigkeit und zwei festen Phasen mit in Frage kommt. Alle andern Erstarrungserscheinungen, z. B. alle in den Figg. 4—9 enthaltenen, sind von Schreinemakers vollständig erschöpfend behandelt.

Wie überall bei Vorhandensein von Mischkristallen hat man zu unterscheiden zwischen zwei Arten des Erstarrens. Das eine ist ein derartiges, dass stets beim Abkühlen zwischen der vorhandenen Schmelze und ihren Bodenkörpern Gleichgewicht eintritt, das zweite ist derartig, dass, unbekümmert um vorhandene Bodenkörper, ein Erstarren vor sich geht. Letzterer Fall tritt bekanntlich dann ein, wenn die zuerst ausgeschiedenen Kristalle von den sich später ausscheidenden überkrustet werden.

Was zunächst die Erstarrung der zweiten Art angeht, so ist dieselbe durch die Kurven der Fig. 3 angezeigt, wobei die Pfeile die

Richtungen fallender Temperatur angeben. Jede Kurve ist derartig, dass sie in jedem ihrer Punkte die gleiche Richtung besitzt wie die Verbindungsline fest—flüssig für die zugehörige Temperatur. In jedem Punkte von DG laufen zwei Kurven unter einem Winkel zusammen. Die Tangenten in diesen Punkten haben die Richtung von z. B. JK und JL in Fig. 2. Das Erstarren irgendwelcher Mischungen nach dieser Art ist also derart, dass die Schmelzen die Richtung der gezeichneten Kurven durchlaufen, während die ausgeschiedenen Misch-

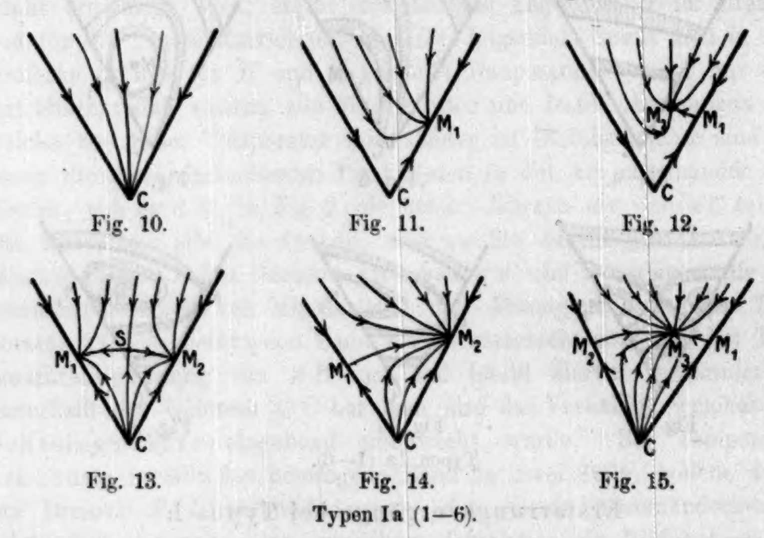


Fig. 10. Fig. 11. Fig. 12.

Fig. 13. Fig. 14. Fig. 15.

Typen Ia (1—6).

kristalle die verschiedenen Zusammensetzungen besitzen, welche sie als Bodenkörper im Gleichgewicht mit ihren Schmelzen haben. Zusammengenommen müssen nach dem Erstarren die verschiedenen Bodenkörper natürlich der verwendeten Schmelze gleich sein. Mischungen, die durch Punkte auf DG dargestellt werden, bringen zwei verschiedene Stoffe zur Ausscheidung, bis die Schmelze die Zusammensetzung von G erlangt hat, dann folgt wieder die Ausscheidung eines Stoffes. Bei einzelnen Mischungen (in dem Kurvengebiet AGB) kann also auf die Ausscheidung eines Stoffes eine gleichzeitige Ausscheidung zweier Stoffe folgen, an welche sich die Ausscheidung wieder nur eines Stoffes anschliesst. Die Fortsetzung der Kurven nach unten richtet sich nach den Figg. 4—9, welche die Fig. 2 nach unten ergänzen, sie ist in den Figg. 10—15 dargestellt.

Die Erstarrungsvorgänge zweiter Art, welche sich auf die Fig. 16 beziehen, bei welchem der Schmelzpunkt von C höher ist als der von B, sind durch die Fig. 17 dargestellt.

Wesentlich anders verläuft die Erstarrung, wenn stets Gleichgewicht bei der Abkühlung vorhanden ist. Das Verhalten aller der Mischungen, welche nicht in der Fläche EHF liegen, ist genau dasselbe, wie es von Schreinemakers ausführlich dargestellt ist: Der zuerst ausgeschiedene Bodenkörper ändert seine Zusammensetzung so lange, bis er

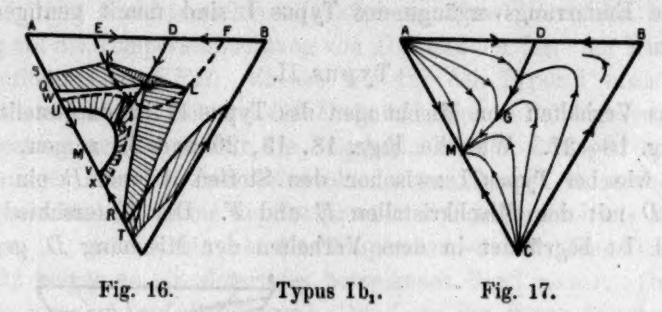


Fig. 16. Typus Ib_1. Fig. 17.

die gleiche Zusammensetzung wie die ursprüngliche Schmelze hat. Die Schmelze erleidet ebenfalls bis zum vollständigen Erstarren eine entsprechende Änderung.

Alle Stoffe in dem Gebiete EHF bestehen nun im Gegensatze hierzu aus zwei verschieden zusammengesetzten Mischkristallen, und zwar bestehen nach dem Erstarren alle Mischungen auf Geraden KL aus den gleichen Mischkristallen, nämlich K und L, wobei die Menge der Bestandteile nach Lage des Punktes verschieden ist. Hat man jetzt eine Mischung dargestellt durch J_1 auf DG, so erstarrt sie derart, dass sich zunächst gleichzeitig zwei Mischkristalle bilden, welche ihrer Zusammensetzung nach zwischen KE und LF liegen. Diese ändern sich bei weiterem Abkühlen in Richtung K und L, und die Schmelze in Richtung J. Nachdem diese Mischungen erreicht sind, ist vollständiges Erstarren eingetreten.

Beim Erstarren der Mischungen auf DG durchlaufen also die Schmelzen Teile dieser Kurve in Richtung G, und die zugehörigen beiden Bodenkörper bei gleichzeitiger Änderung beider Teile die Kurve EHF in Richtung nach H. Schmelzen in dem Gebiete EHF, welche nicht auf DG liegen, bringen zunächst die Ausscheidung eines Mischkristalles, der sich ändert, bis die Flüssigkeit einen Punkt der Kurve DG erreicht hat. Alsdann liegt der Bodenkörper seiner Zusammensetzung nach auf der Kurve EHF. Beim weitern Abkühlen tritt jetzt ein zweiter Mischkristall hinzu, und das Erstarren vollzieht sich in der Art, wie für Mischungen DG angegeben. Eine gewisse Anzahl Mischungen, z. B. solche zwischen G und H, bringen beim Erstarren

zunächst zwei Bestandteile zur Ausscheidung, diese nähern sich in ihrer Zusammensetzung, bis sie in H gleich geworden sind, und alsdann vollzieht sich das Erstarren in derselben Art, wie für die Mischungen angegeben ist, welche zu **einer** Art Mischkristall nach dem Erstarren werden.

Die Erstarrungsvorgänge des Typus I sind damit genügend behandelt.

Typus II.

Das Verhalten von Mischungen des Typus II ist dargestellt durch die Figg. 18—27. Wie die Figg. 18, 19, 20 und 22 zeigen, besteht ebenso wie bei Typus I zwischen den Stoffen A und B ein Eutektikum D mit den Mischkristallen E und F. Der Unterschied gegen Typus I ist begründet in dem Verhalten der Mischung D gegen C.

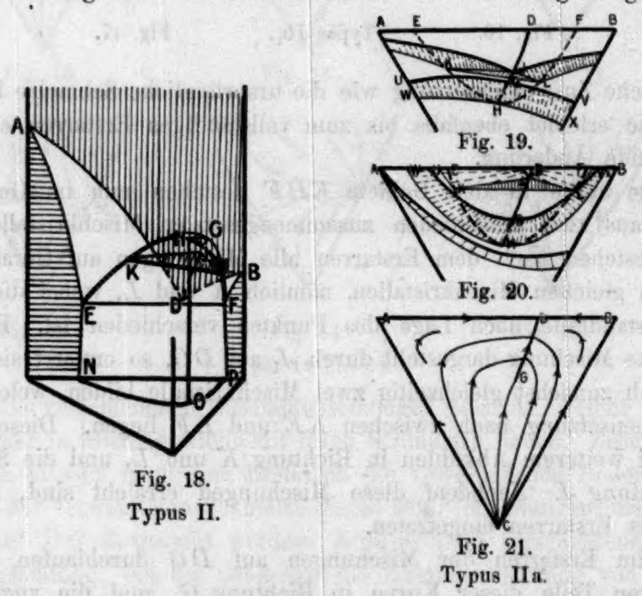


Fig. 18.
Typus II.

Fig. 19.

Fig. 20.

Fig. 21.
Typus IIa.

Durch Zusatz von C wird der Schmelzpunkt von D erhöht. Bei Typus IIa werden auf Zusatz von C zu A oder B deren Schmelzpunkte erhöht (Figg. 19 und 20), bei Typus IIb nur der Schmelzpunkt von einem der beiden Stoffe A und B, und zwar B (Fig. 22). Unter Ausschaltung von Maxima in den Schmelzkurven kommt Typus IIa nur in einem Falle vor (Figg. 19, 20, 21); Typus IIb dagegen in vier (Figg. 22—27), wobei diesen Figuren noch eine solche angefügt werden müsste, bei deren die Minima M_1 und M_2 (Figg. 24—27) gleichzeitig vorkommen.

Wie für den Typus I angegeben, gibt es auch in diesem Falle in dem Dreiecke ein Gebiet *EHF*, in welchem keine homogenen Mischkristalle vorhanden sind. Ebenso erstreckt sich von *D* aus eine „eutektische-Linie“ *DG* in das Innere des Dreieckes, welches die flüssigen Mischungen enthält, die gleichzeitig mit zwei festen homogenen Mischkristallen im Gleichgewichte sein können. Ein Unterschied besteht in bezug auf die Temperaturrichtung von *DG* und der Lage der Mischung *G* im Verhältnis zu *EFH*. Ebenso wie für den Typus I muss es auch jetzt ausserhalb des Gebietes *EHF* ein heterogenes Band geben, welches bei bestimmter Temperatur die Zugehörigkeit von flüssigen und festen Mischungen anzeigt. Zum Unterschied gegen Typus I muss aber wegen der gemachten Annahme die Temperatur, bei der ein solches Band vorhanden ist, höher sein als die Temperatur von *D*. Die Figg. 19, 20 und 22 zeigen je ein derartiges heterogenes Band *uvwx*. (In Fig. 20 könnte *vx* auch auf *BC* liegen.) Die Lage der festen Mischungen *uv* muss jetzt gegen die der flüssigen *wx* so sein, dass letztere von *D* weiter entfernt sind, weil auf Zusatz von *C* zu *D* dessen Schmelzpunkt steigt. Diese heterogenen Bänder gibt es so lange, bis die Kurve *wx*, welche sich auf die festen Mischungen bezieht, die Kurve *EHF* berührt. Dieses geschieht alsdann in dem Punkte *H*, welchem für die gewählte Temperatur der Flüssigkeitspunkt *G* zugehört. Bei weiterem Sinken der Temperatur zerlegt sich das Band in zwei Teile, die durch ein Dreieck (z. B. *JKL*) verknüpft sind (Fig. 18 in Parallelprojektion). Es folgt also hieraus, dass für die Typen IIa und IIb, bei denen die Temperatur der eutektischen Linie *DG* von *D* nach *G* steigt, der Endpunkt *G* innerhalb des Gebietes *EHF* zu liegen kommt.

Aus den Figg. 19, 20, 22, 24 und 25 ergeben sich analog dem Typus I die Figg. 21, 23, 26 und 27. Ein Teil der Figg. 22 und 23 kann auch im andern Falle den Figg. 24—27 entsprechen, so dass im ganzen der Typus IIb vier Fälle umfasst (ohne Minimum ein Minimum rechts oder links und zwei Minima).

Erstarrungsvorgänge bei Typus II.

Die Erörterung der Erstarrungsvorgänge kann hier wie auch später sich auf das Erstarren der Mischungen beschränken, bei denen zwei feste Phasen zu berücksichtigen sind, da alles andere bereits von Schreinemakers erörtert wurde. Auch für Typus II sind zwei Arten des Erstarrens zu unterscheiden. Die Kurven der Figg. 21, 23, 26 und 27 geben die Zusammensetzung der Schmelzen und die Richtung an, in

welcher diese sich ändern, wenn keine Einwirkung zwischen schon vorhandenem Bodenkörper mit der Schmelze stattfindet, das Erstarren der Schmelzen also ohne Rücksicht auf die Bodenkörper vor sich geht. Die Tangenten an die Kurven haben in ihren Berührungspunkten stets die Richtung der Geraden, welche für die zugehörige Temperatur den Zusammenhang zwischen Schmelze und Bodenkörper angeben. Alle Kurven der Figg. 21, 23, 26 und 27 endigen in Punkten auf DG. Die Pfeile geben die Richtungen fallender Temperatur an.

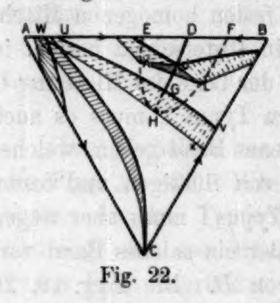


Fig. 22.

Bei der Erstarrung erster Art, bei welcher stets Gleichgewicht herrscht zwischen Schmelze und Bodenkörper, ist das Verhalten ähnlich dem gleichartigen Erstarren beim Typus I. Die Änderung in der Temperaturrichtung bedingt ein etwas anderes Verhalten. Indem die mit zwei festen Mischkristallen im Gleichgewicht befindliche Flüssigkeit auf DG sich in Richtung D ändert, während die zugehörigen Mischkristalle auf EHF sich auf dieser Kurve von H weg bewegen. Alle Mischungen zwischen $EHFD$ bestehen schliesslich aus zwei verschiedenen festen Mischkristallen. Von Interesse ist noch das Verhalten von Flüssigkeitsmischungen zwischen G und H, da diese wegen ihrer Lage innerhalb $EHFD$ nach vollständigem Erstarren aus zwei verschiedenen Mischkristallen bestehen müssen. Bei der Temperatur, die für das Band $uvwx$ gilt, bestehen diese Mischungen aus der Flüssigkeit G und dem homogenen Mischkristall H. Zum Abkühlen muss dieser in zwei Mischkristalle zerfallen (auf HE, bzw. HF), während die Flüssigkeit die Kurve GD hinabläuft, bis vollständiges Erstarren eingetreten ist.

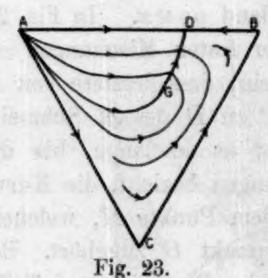


Fig. 23. Typus II b_1.



Fig. 24. Typus II b_2. Fig. 25. Typus II b_3.

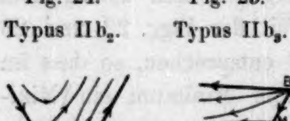


Fig. 26. Typus II b_2. Fig. 27. Typus II b_3.

Auch für Typus II sind damit die Erstarrungsvorgänge genügend behandelt.

In einer binären Mischung findet sich ein Übergangspunkt.
Typus III und IV.

Findet sich bei einer der binären Mischungen eine Mischungslücke im festen Zustande, die zu einem Übergangspunkt in der Schmelzkurve Veranlassung gibt, so sind die Typen III und IV zu unterscheiden. Auch in diesen Fällen muss das Verhalten der ternären Mischungen im Grenzfall das der binären Mischungen zeigen. Es muss sich daher ein Gebiet EHF ausbilden, innerhalb dessen keine homogenen Mischkristalle möglich sind. Ebenso erstreckt sich von D aus in das Gebiet der ternären Mischungen eine „Übergangslinie“ DG, welche dem Kurvenzug EHF derart zugehört, dass für eine bestimmte Temperatur eine Flüssigkeit, dargestellt durch einen Punkt I auf DG, zwei festen Mischungen dargestellt durch Punkte K und L auf EHF, zugehört. Es sind nun zwei verschiedene Typen III und IV unterschieden: bei III fällt die Temperatur der Übergangslinie DG, wie in I die der eutektischen Linie, in IV, steigt sie entsprechend der eutektischen Linie beim Typus II. Die Erörterung kann hier wegen der Ähnlichkeit von Typus III und IV mit I und II kürzer gefasst werden.

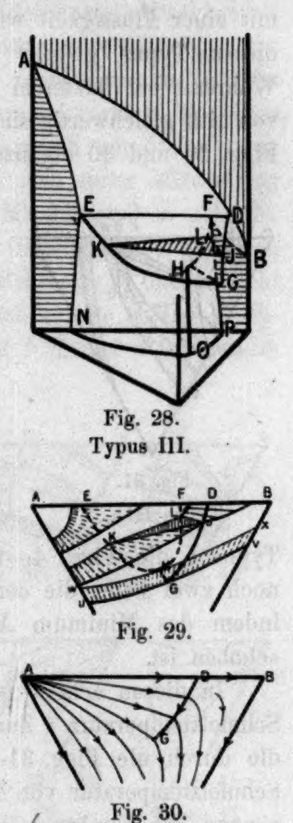


Fig. 28.
Typus III.

Fig. 29.

Fig. 30.
Typus IIIa (1–8).

Typus III.

Beim Typus III, bei welchem auf Zusatz der dritten Komponente C zu der Übergangsmischung D des binären Systemes dessen Erstarrungstemperatur fällt, findet auch, wie die Figg. 28, 29 und 30 zeigen, ein Sinken der Schmelztemperatur von A auf Zusatz von C statt.

Der Typus III ähnelt dem Typus I. Von der Temperatur von GH abwärts gibt es wiederum zwei stetige Kurven, die für eine bestimmte Temperatur die Zugehörigkeit zwischen festen und flüssigen Mischungen bei dieser angeben (Figg. 29 und 31). Die Kurve wx berührt die Kurve EHF. Innerhalb wxC erfolgt stets die Ausscheidung nur eines Mischkristalles. Bei Erhöhung der Temperatur über die des Gleichgewichtes GH zerfällt das heterogene Band in zwei Teile, die durch ein Dreieck IKL

verknüpft sind. Die Fig. 28 gibt in Parallelprojektion wie früher die Figg. 1 und 18 den Zusammenhang in dem Gebiete zweier fester Phasen mit einer Flüssigkeit wieder. Die Anzahl der möglichen Fälle ist für diesen Typus grösser als für den sonst sehr ähnlichen Typus I. Während bei letzterem die Seiten AC und BC wegen der Symmetrie von AB gleichwertig sind, ist für Typus III dieses nicht der Fall. Die Figg. 29 und 30 ergänzen sich zunächst in der gleichen Art wie beim

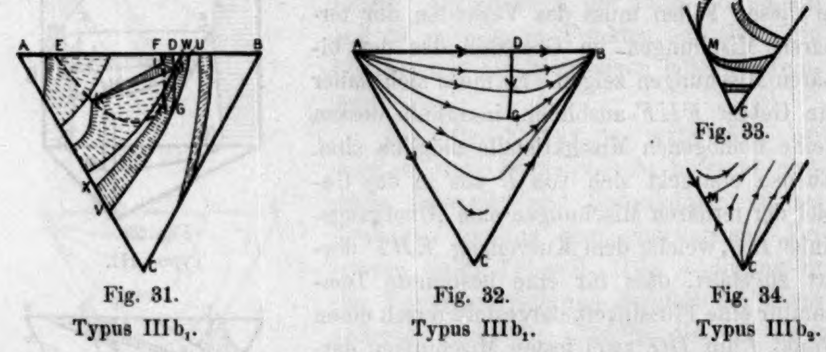


Fig. 31. Typus IIIb_1.

Fig. 32. Typus IIIb_1.

Fig. 34. Typus IIIb_2.

Typus I die Figg. 4—9 durch 10—15. Hierzu kommen nun aber noch zwei Fälle, die den Figg. 5 und 6, bzw. 11 und 12 ähnlich sind, indem das Minimum M_1 von der rechten auf die linke Seite verschoben ist.

In diesen acht Typen sinkt auf Zusatz von C zu A und B deren Schmelztemperatur. Zum Typus III gehören auch noch zwei Fälle, die durch die Figg. 31—34 dargestellt sind. Bei diesen steigt die Schmelztemperatur von B auf Zusatz von C. Bei einigen dieser Fälle können die Punkte u und w oder x und v auch auf andern Kanten des Dreiecks als angenommen liegen, was aber eine unwesentliche Änderung bedingt.

Erstarrungsvorgänge bei Typus III.

Die Erstarrungsvorgänge, bei denen im ternären Systeme nur eine Art Mischkristall auftritt, sind wieder unberücksichtigt zu lassen.

Die Figg. 30, 32 und 34 zeigen wie früher den Verlauf der Erstarrungskurve für den Fall, dass keine Wechselwirkung zwischen Bodenkörper und Schmelze stattfindet. Sie sind in derselben Art wie früher gefunden.

Was die Erstarrung erster Art angeht, bei welcher stets Gleichgewicht zwischen dem Bodenkörper und Schmelze besteht, so hat man für das Gebiet $EHGD$ die beiden Teile EHF und $FHGD$ zu unter-

scheiden (Figg. 29 und 31). Betrachtet man die Fig. 28, so besteht für die Übergangstemperatur die qualitative Gleichung: Mischkristall $E +$ Schmelze $D \rightleftarrows$ Mischkristall F. Dieses invariante Gleichgewicht in dem binären Systeme AB wird zu einem monovarianten in dem ternären System ABC. In dem binären Systeme verläuft die obige Gleichung von rechts nach links, wenn dem Gemisch der drei Phasen E, F und D Wärme entzogen wird. Es wird also unter Mitwirkung der Schmelze D der Mischkristall F aus dem Mischkristall E gebildet. Hat man nun in dem ternären Systeme ein Gleichgewicht zwischen den beiden Mischkristallen K und L und der Schmelze I, und entzieht diesem Systeme Wärme, so kühlt sich das Gemisch ab, die beiden Mischkristalle ändern sich in Richtung H auf EH und FH, und die Schmelze

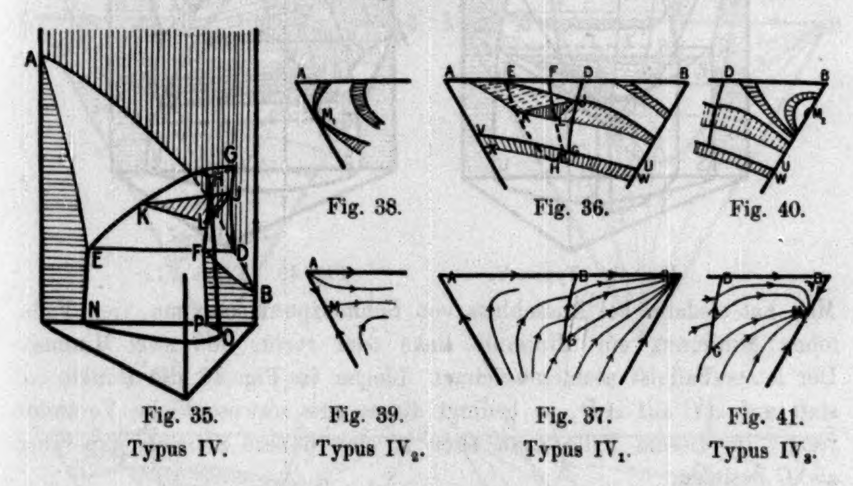


Fig. 38. Fig. 36. Fig. 40.

Fig. 35. Typus IV. Fig. 39. Typus IV_2. Fig. 37. Typus IV_1. Fig. 41. Typus IV_3.

I auf DG in Richtung G. Gleichzeitig wird die Substanzmenge von K und I geringer und von L grösser. Hat man eine Mischung von I, K und L, die zusammengenommen durch einen Punkt innerhalb EFH dargestellt wird, so wird so lange ein Mischkristall auf LH auf Kosten der Schmelze und eines Mischkristalls auf KH gebildet, bis vollständiges Erstarren zu zwei verschiedenen Mischkristallen eingetreten ist. Ist dagegen die Mischung der Stoffe I, K, L zusammengenommen durch einen Punkt innerhalb $FHGD$ dargestellt, so ist ein Überschuss an I und L gegenüber K in der Beziehung vorhanden, dass beim Entziehen von Wärme schliesslich der Mischkristall auf KH vollständig verschwindet. Alsdann hat man nur noch einen Mischkristall auf LH und die Schmelze auf IG. Bei weiterem Entziehen von Wärme verlässt die Schmelze in ihrer Zusammensetzung die Linie DG in Rich-

tung der Pfeile der Figg. 30 und 32, und nach vollständigem Erstarren besitzt man einen Mischkristall des Gebietes *FHGD*.

Die Erstarrungsvorgänge sind damit genügend klargelegt.

Typus IV.

Der Typus IV unterscheidet sich von III dadurch, dass auf Zusatz von *C* zu *D* die Temperatur steigt. Es bedingt dieses, wie die Figg. 35 bis 41 zeigen, eine Schmelzpunktserhöhung von *A* auf Zusatz von *C*.

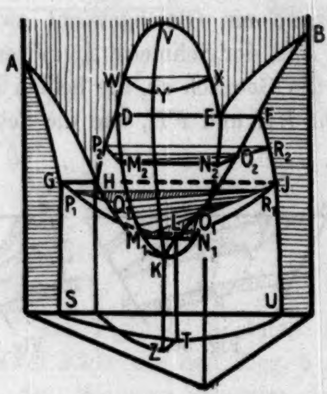


Fig. 42. Typus V.

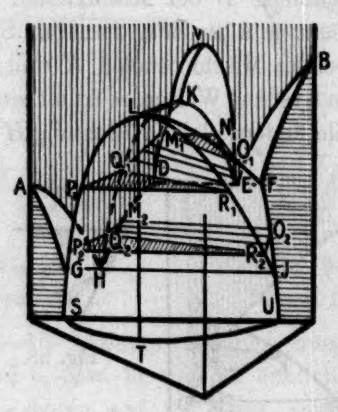


Fig. 49. Typus VI.

Man hat alsdann bei Ausschluss von Schmelzpunktsmaxima vier Fälle (ohne Minimum, ein Minimum links oder rechts und zwei Minima). Der letzte Fall ist nicht gezeichnet. Liegen in Fig. 36 die Punkte *vx* statt auf *AC* auf *AD*, so bedingt dieses eine unwesentliche Veränderung. In diesem Falle kann auch *A* eine höhere Schmelztemperatur als *C* besitzen.

Erstarrungsvorgänge bei Typus IV.

Über die Erstarrungsvorgänge von Typus IV ist gegenüber III nur das eine zu sagen, dass beim Erstarren der Mischungen innerhalb *EHGD* die Kurven *HE*, *HF* und *GD* in Richtung *EF* und *D* durchlaufen werden. Alles übrige ist genau wie bei Typus III.

Eines der binären Systeme besitzt eine Mischungslücke in flüssigem Zustande.

Typus V, VI, VII, VIII.

Besitzt eines der binären Systeme eine Mischungslücke in flüssigem Zustande, d. h. befinden sich bei bestimmten Temperaturen oberhalb des Erstarrens zwei Flüssigkeiten miteinander im Gleichgewichte, so lassen sich vier verschiedene Typen unterscheiden. Diese Typen V

bis VIII entsprechen den Typen I—IV und gehen im Grenzfall, wenn die Mischungslücke im flüssigen Zustande zu Null wird, in diese Typen über. Das Verhalten der binären Mischung mit einer Mischungslücke in flüssigem Zustande ist durch die folgenden Figuren angegeben. Bei den Typen V und VII setzt sich die Mischungslücke in das ternäre System in der Art fest, dass die Temperatur, bei der zwei Flüssigkeiten in dem ternären Systeme möglich sind, tiefer ist als die des binären Systems, während sie bei VI und VII höher ist.

Typus V.

Das Verhalten der ternären Mischung dieser Art ist durch die Figg. 42—48 dargestellt. Die binäre Mischung *AB* (Fig. 42) bildet

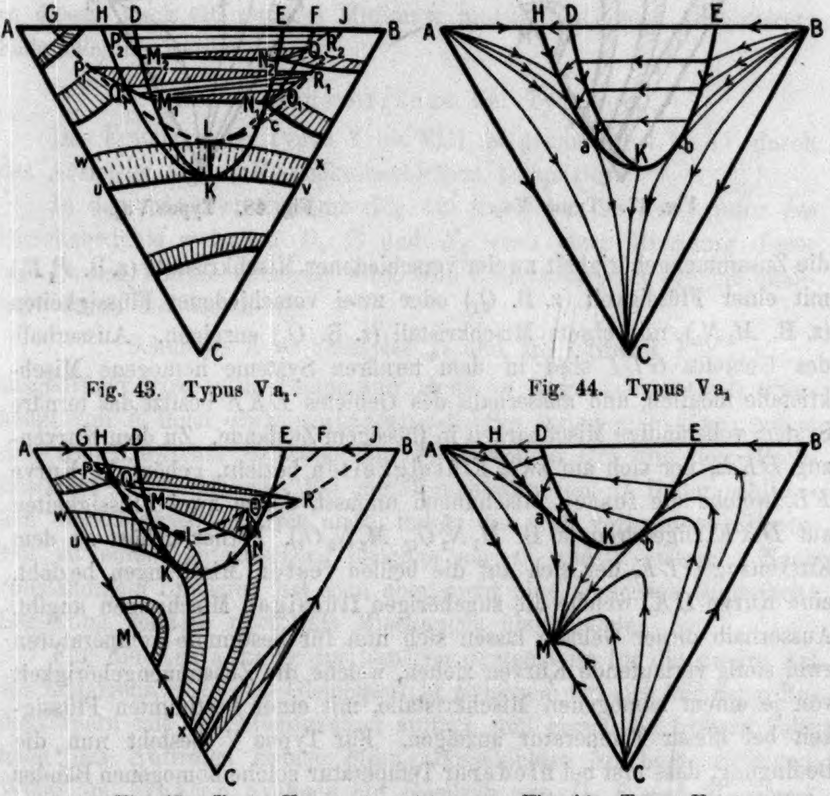


Fig. 43. Typus Va_1. Fig. 44. Typus Va_1

Fig. 45. Typus Va_2. Fig. 46. Typus Va_2.

eine Eutektikum *H*, welches im invarianten Gleichgewicht mit den gleichartigen Mischkristallen *G* und *I* ist, und das invariante Gleichgewicht der beiden Flüssigkeiten *D* und *E*, welche mit Mischkristall *F* im Gleichgewichte sind. In der Figur ist ferner angedeutet, wie die bei-

den Flüssigkeiten D und E bei höherer Temperatur in eine (V) übergehen können, indem sie sich auf den Kurven DWV und EXV in ihrer Zusammensetzung immer mehr nähern. Die beiden invarianten Gleichgewichte des binären Systems HGI und DEF werden zu monovarianten in dem ternären System derart, dass sich in dem ternären Systeme zwei Flächenräume GLI und DKE abtrennen lassen, welche

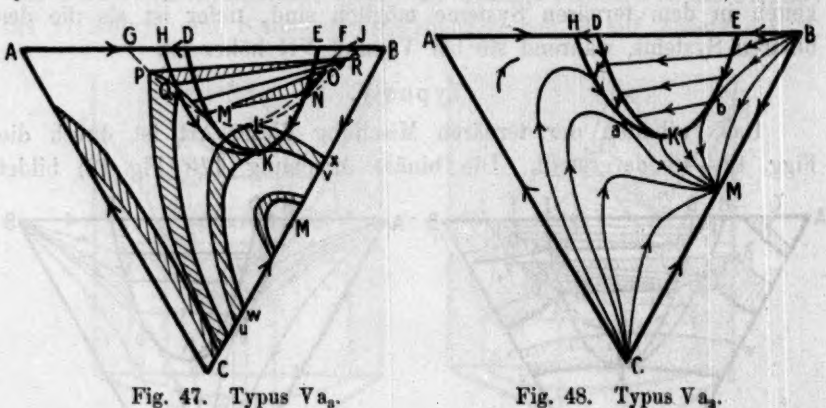


Fig. 47. Typus Va_3. Fig. 48. Typus Va_3.

die Zusammengehörigkeit zweier verschiedener Mischkristalle (z. B. $P_1 R_1$) mit einer Flüssigkeit (z. B. Q_1) oder zwei verschiedener Flüssigkeiten (z. B. $M_1 N_1$) mit einem Mischkristall (z. B. O_1) anzeigen. Ausserhalb des Gebietes GLI sind in dem ternären Systeme homogene Mischkristalle möglich, und ausserhalb des Gebietes DKE besitzt das ternäre System vollständige Mischbarkeit in flüssigem Zustande. Zu dem Kurvenzug DKE, der sich auf zwei Flüssigkeiten bezieht, gehört die Kurve FL, welche die festen Mischungen umfasst, denen zwei Flüssigkeiten auf DKE zugehören (z. B. $M_1 N_1 O_1$, $M_2 N_2 O_2$). Ferner gehört zu dem Kurvenzug GLF, der sich auf die beiden festen Mischungen bezieht, eine Kurve HK, welche die zugehörigen flüssigen Mischungen angibt. Ausserhalb dieser Gebiete lassen sich nun für bestimmte Temperaturen zwei stetig verlaufende Kurven ziehen, welche die Zusammengehörigkeit von je einem homogenen Mischkristalle, mit einer bestimmten Flüssigkeit bei dieser Temperatur anzeigen. Für Typus V besteht nun die Bedingung, dass erst bei niederer Temperatur solche homogenen Bänder möglich sind. Ein solches zeigt Fig. 43 in $uvwx$. Hierbei sind uv die festen und wx die zugehörigen flüssigen Mischungen. Das gezeichnete Band gibt nun gerade die höchste Temperatur an, bei welcher noch keine Verschiedenheit in flüssigem oder festem Zustande besteht. Die Kurven berühren in K und L die sich auf zwei Flüssigkeiten,

bzw. zwei feste Mischungen beziehende Kurven. Bei höherer Temperatur zerlegen sie sich in der in den Figg. 42, 43 oder auch 45 und 47 gezeichneten Art.

Bei den Temperaturen, bei denen zwei verschiedene Flüssigkeiten vorkommen können, z. B. M_1 und N_1, welche mit einem bestimmten Mischkristall O_1 im Gleichgewicht sind, gibt es also auch ein anderes Gleichgewicht zwischen zwei festen Mischkristallen (P_1 und Q_1) und einer Flüssigkeit (R_1).

Von dem Typus V gibt es nun verschiedene Fälle. Zunächst ist Fig. 43 in achtfach verschiedener Art entsprechend Typus IIIa nach unten zu ergänzen. Die Lage des Bandes *uvwx* kann aber auch eine solche sein, wie es die Figg. 45 und 47 zeigen, wodurch, wenn man zu diesem noch ein ternäres Minimum hinzunimmt, noch vier weitere Fälle möglich werden.

Erstarrungsvorgänge bei Typus V.

Das Erstarren der Typen V bis VIII ist gegenüber I bis IV durch das Auftreten zweier Flüssigkeitsschichten kompliziert.

In dem binären Systeme (Fig. 42) findet bei der Temperatur des Gleichgewichts zwischen D, E und F, wenn einer Mischung dieser drei Phasen Wärme entzogen wird, eine Umsetzung statt, welche qualitativ durch die Gleichung:

Schmelze E = Schmelze D und Mischkristall F

ausgedrückt wird. Die Temperatur bleibt so lange konstant, als überhaupt von E noch etwas vorhanden ist. Sie ändert sich dann, indem sich Gleichgewichte zwischen den Flüssigkeiten DH und den Mischkristallen FJ herstellen. Bei der Temperatur von H findet schliesslich vollständiges Erstarren statt, indem die noch vorhandene Flüssigkeit zu einem eutektischen Gemenge aus G und J erstarrt. Nach vollständigem Erstarren hat man aber nicht eine äusserlich einheitliche Legierung, sondern zwei feste Mischungen übereinander.

Für die Erstarrung im ternären Systeme ist für die zweite Art des Erstarrens, ohne dass Gleichgewicht zwischen den sich bildenden Bodenkörpern mit den Flüssigkeiten auftritt, nun gegen die frühern Fälle noch das Auftreten zweier Flüssigkeitsschichten zu berücksichtigen. Wenn im binären Systeme ein Gemisch von D, E und F erstarrt, derart, dass zunächst die Flüssigkeit E verschwindet, so verringert sich analog im ternären System beim Wärmeentziehen einer Mischung von z. B. $M_2N_2O_2$ (Fig. 43) die Flüssigkeit N_2, indem die Mischungen die Kurve M_2K, N_2K und O_2L entlang laufen. Die Art

des Erstarrens ohne Wechselwirkung wird daher durch die in Figg. 44, 46 und 48 gezeichneten Kurven dargestellt. Dieselben sind wie früher gezeichnet. Zwei Kurven von *A* und *B* besitzen in *a* und *b* Berührungspunkte an *HK* und *EK*. Nach vollständigem Erstarren nach dieser Art hat man also, wenn sich zuerst zwei Flüssigkeitsschichten gebildet haben, stets zwei verschiedene feste Körper. Die Kurven *LF* und *LJ* werden häufig in den Figg. 43, 45 und 47 fast zusammenfallen. Die Fig. 42 zeigt auch noch die Fortsetzung des Gebietes zweier Flüssigkeiten *DKE* nach oben in das Gebiet höherer Temperaturen (z. B. *WXY*) und den Übergang in eine homogene Flüssigkeit.

Auch die Erstarrung erster Art bei stetem Gleichgewicht von Schmelze und Bodenkörper wird für Typus V gegenüber I nur durch das Auftreten zweier Flüssigkeitsschichten kompliziert. Die flüssigen Mischungen in den Gebieten *DKE* und *FCE* werden (Fig. 43) beim Abkühlen zu zwei Flüssigkeiten (z. B. M_1 und N_1) unter Ausscheidung eines festen Körpers (O_1). Bei weiterer Abkühlung verschwindet die eine Flüssigkeit (auf *E*), und es bleibt ein Mischkristall (auf *FL*) mit einer Flüssigkeit (auf *DK*) im Gleichgewichte zurück. Bei weiterer Temperaturerniedrigung ändern sich Flüssigkeit und Mischkristall, bis erstere auf *HK* und letzterer auf *JL* liegt. Hatte die ursprüngliche verwandte Mischung eine Zusammensetzung, die innerhalb *GLJ* lag, so erhält man nach vollständigem Erstarren zwei feste Körper mit verschiedenen Mischkristallen; lag sie dagegen ausserhalb *GLJ*, so ist schliesslich nur ein Mischkristall entstanden. In beiden Fällen aber erhält man zunächst zwei verschiedene Mischkristalle, welche ihre Zusammensetzung in Richtung *L* ändern, während die zugehörige Flüssigkeit bis *K* gelangen kann. Abgesehen von der anfänglichen Bildung zweier Flüssigkeitsschichten, ist also das Erstarren vollständig dasselbe wie bei Typus I. Da es sich jedoch hier um die Ausscheidung von einem Mischkristall aus zwei verschiedenen Flüssigkeiten handelt, so findet in praxi eine Wechselwirkung zwischen den beiden Flüssigkeiten und ausgeschiedenem Mischkristall nicht so leicht statt, wie bei Änderung in einem Gemisch von nur einer Flüssigkeit mit einem Bodenkörper, der Erstarrung zweiter Art, herrscht demnach vor.

Fällt H_1D und *E* zusammen, so werden die Kurven *HK*, *DK* und *EK* zu einer einzigen Kurve. Gleichzeitig muss *F* mit *J* und damit *FL* und *JL* zusammenfallen. Man hat wieder den Typus I.

Typus VI.

Der Typus VI ist V analog und ähnelt dem Typus II, in welchen er im Grenzfall beim Verschwinden der Mischungslücke in flüssigem

Zustande übergeht. Die Figg. 49 bis 55 geben das Verhalten für einen bestimmten Fall. Die Temperaturrichtung der Mischungslücke im ternären Systeme ist gegenüber V entgegengesetzt.

Der Punkt K liegt jetzt innerhalb GLJ.

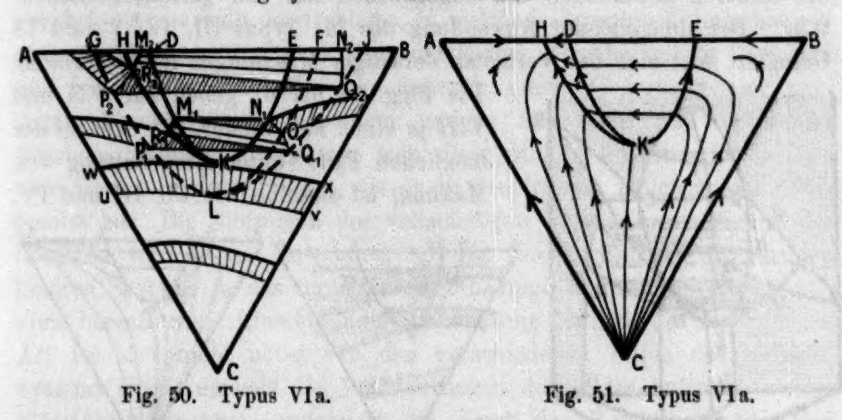
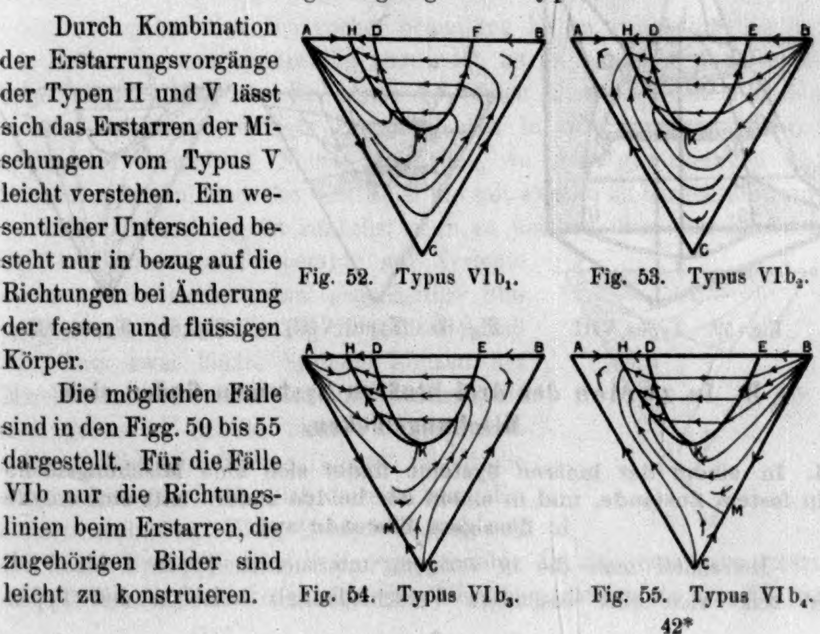


Fig. 50. Typus VIa.

Fig. 51. Typus VIa.

Die Fig. 49 gibt in ähnlicher Weise wie früher Fig. 42 die bezüglichen Beziehungen zwischen flüssig—fest und Temperatur wieder. Fig. 50 zeigt die Zerlegung des heterogenen Bandes.

Erstarrungsvorgänge bei Typus VI.



Durch Kombination der Erstarrungsvorgänge der Typen II und V lässt sich das Erstarren der Mischungen vom Typus V leicht verstehen. Ein wesentlicher Unterschied besteht nur in bezug auf die Richtungen bei Änderung der festen und flüssigen Körper.

Die möglichen Fälle sind in den Figg. 50 bis 55 dargestellt. Für die Fälle VIb nur die Richtungslinien beim Erstarren, die zugehörigen Bilder sind leicht zu konstruieren.

Fig. 52. Typus VI b_1.

Fig. 53. Typus VI b_2.

Fig. 54. Typus VI b_3.

Fig. 55. Typus VI b_4.

Typus VII und VIII.

Da von den binären Mischungen mit zwei Flüssigkeitsschichten und einem Übergangspunkt bis jetzt wenig bekannt ist, so sind auch die ternären Mischungen der angegebenen Art von geringerer Bedeutung. Bei sinngemässer Anwendung des für Typus III, IV, V und VI Gesagten lässt sich das Verhalten derartiger Mischungen leicht erklären. Die Figg. 56 bis 61 geben für VII und VIII je einen Fall wieder. Die Anzahl der möglichen Fälle (unter Ausschaltung von Maxima) ist dieselbe wie für III und IV.

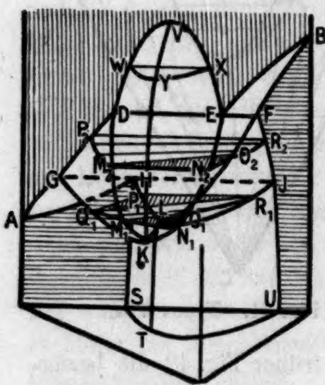


Fig. 56. Typus VII.

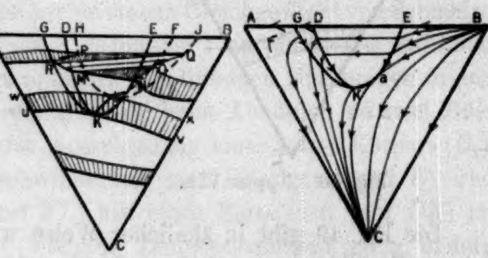


Fig. 57. Typus VII a_1. Fig. 58. Typus VII a_2.

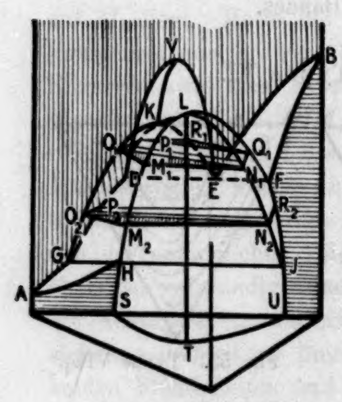


Fig. 59. Typus VIII.

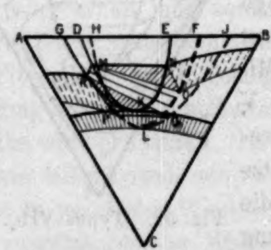


Fig. 60. Typus VIII_1

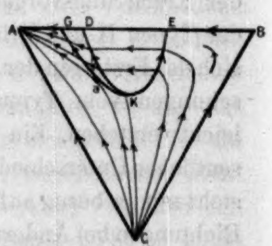


Fig. 61. Typus VIII_2.

B. In zweien der drei binären Systemen finden sich Mischungslücken.

1. In einem der binären Systeme findet sich eine Mischungslücke in festem Zustande, und in einem der beiden andern tritt eine solche in flüssigem Zustande auf.

Betrachtet man die in vorigem untersuchten Typen I bis VIII, so zeigt sich eine besondere Verschiedenheit zwischen den Typen

I bis IV und V bis VIII. Treten bei den Typen V bis VIII im ternären Systeme bei einer bestimmten Temperatur zwei Flüssigkeitsschichten auf, so findet sich bei dieser Temperatur auch stets ein Gleichgewicht von zwei festen Mischkristallen mit einer Flüssigkeit und umgekehrt. Ausserhalb des Gebietes, in welchem derartige Entmischungen auftreten können, hat man also vollständige Mischbarkeit in flüssigem und festem Zustande. Hat man daher in einem binären Systeme zwei Arten Mischkristalle, in einem andern ausserdem Bildung zweier flüssigen Schichten, so setzen sich diese binären Systeme in das ternäre Gebiet in der Art fort, wie es in den frühern Fällen auseinandergesetzt ist. Die Störungen der vollständigen Zusammengehörigkeit des flüssigen und festen Zustandes, wie es die Fortsetzung der beiden binären Systeme in das ternäre Gebiet bedingt, können sich gegenseitig nicht beeinflussen. Eine besondere Behandlung der Fälle der angegebenen Art ist also nicht nötig. In den verschiedenen Teilen des ternären Systems sind einerseits die Veränderungen durch das Auftreten zweier Flüssigkeitsschichten, anderseits die durch das Eutektikum oder den Übergangspunkt im binären Systeme bedingten Veränderungen bestimmend.

2. Zwei der binären Systeme zeigen eine Mischungslücke in festem Zustande.

Im Gegensatz zu den vorher bemerkten Fällen, wo keine Störung der beiden Systeme gegenseitig stattfindet, ist es in diesem und folgendem Fall möglich, dass die durch die beiden Mischungslücken in den binären Systemen bedingte Besonderheiten in dem ternären Systeme ineinander übergehen. Neben den Fällen, wo keine gegenseitigen Störungen auftreten, sind also hier noch die mit solchen zu berücksichtigen.

Eine Bemerkung ist zunächst noch zu machen über den Einfluss, der bei sinkender Temperatur auf Systeme dieser Art besteht, wenn gegenseitige Störungen vorkommen. Die Fig. 62 stellt den Fall dar, dass zwei binäre Systeme Lücken der Mischbarkeit in festem Zustande besitzen, die sich gesondert in das ternäre System fortsetzen. Die schraffierten Gebiete zeigen die Mischungslücken, die sich bereits beim Erstarren ausbilden. Diese Gebiete können nun

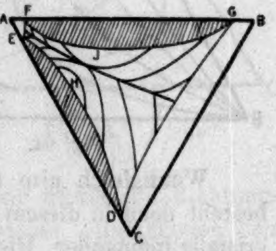


Fig. 62.

bei sinkender Temperatur in der gezeichneten Art sich ergänzen, derart, dass schliesslich ein kontinuierlicher Übergang stattfindet. Die Fig. 62

zeigt einige Kurven, welche die bei gleicher Temperatur auftretende Trennung in zwei feste Phasen anzeigen.

Findet bereits aus dem flüssigen Zustande im ternären Systeme ein Übergang der beiden binären Systeme statt, so lassen sich sehr verschiedene Fälle ausdenken. Drei Fälle, in denen ein solcher Übergang stattfindet, sind durch die Figg. 63 bis 68 dargestellt.

Im ersten Falle (Figg. 63 und 64) hat man zwei eutektische

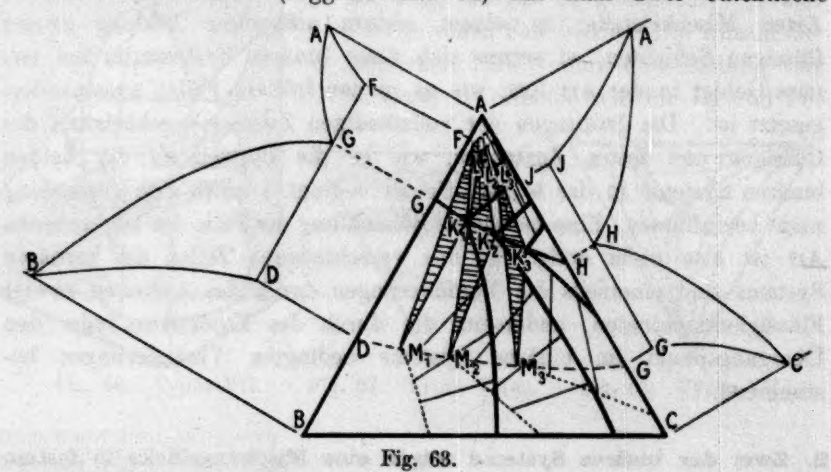


Fig. 63.

Mischungen in den binären Systemen. Im zweiten (Figg. 65 und 66) zwei Übergangspunkte und im dritten ein Eutektikum und einen Übergangspunkt. Die Besonderheit der Typen dieser Art liegt darin, dass auch in dem ternären Systeme kein kontinuierlicher Übergang der Mischkristalle ineinander besteht, sondern dass sich ein Band zwischen den beiden binären Mischungslücken ziehen lässt, welches im ternären Systeme ein Gebiet ausschneidet, innerhalb dessen keine einheitlichen Mischkristalle möglich sind.

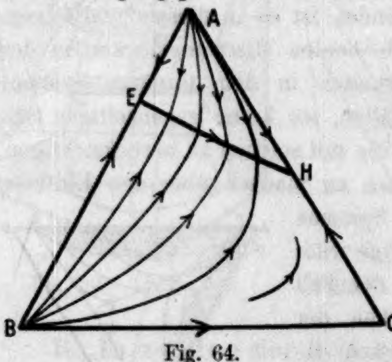


Fig. 64.

Wenngleich also die Komponenten vollständig isomorph sind, so besteht doch in diesem Falle kein kontinuierlicher Übergang der Mischkristalle ineinander. Hierdurch ergibt sich, dass die angegebenen drei Fälle jetzt auch die ternären Systeme mit umfassen, bei denen zwei verschiedene Arten Mischkristalle auftreten. In den drei konstruierten Fällen gibt es im ternären System ein monovariantes Gleichgewicht zwischen einer

Flüssigkeit und zwei verschiedenen festen Mischungen, welches in die beiden invarianten binären Gleichgewichte von einer Flüssigkeit mit zwei festen binären Mischkristallen im Grenzfall übergeht. Es ergibt sich dadurch im ternären Systeme eine Kurve, die die beiden Flüssig-

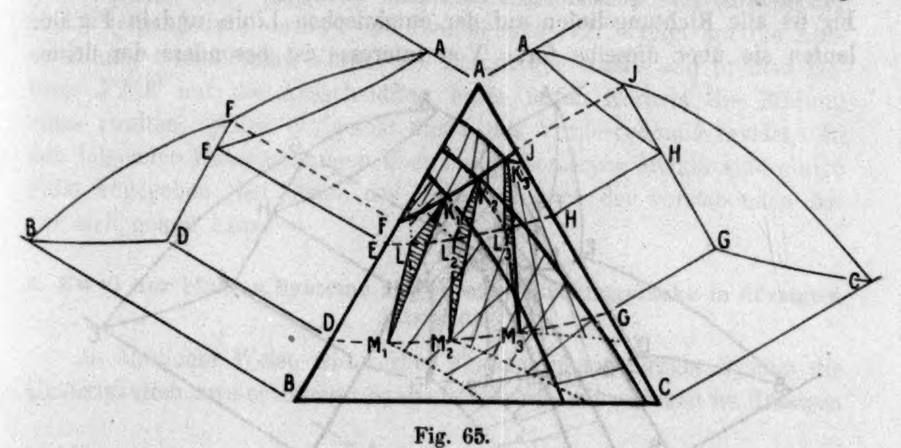


Fig. 65.

keitspunkte des invarianten Gleichgewichtes der binären Systeme miteinander verbindet. Für diese Kurve ist in den gezeichneten drei Fällen angenommen, dass sie kein Temperaturmaximum oder -minimum zeigt. Zu dieser Flüssigkeitskurve gehören zwei andere Kurven, welche die zugehörigen festen Mischkristalle des ternären Systemes angeben. Im ersten Falle liegt die Flüssigkeitskurve zwischen den beiden andern, im zweiten auf einer Seite, und im dritten Fall durchschneidet sie eine der auf die festen Mischkristalle bezüglichen Kurven. Die Figg. 63, 65 und 67 geben einige Isothermen an und die Zusammengehörigkeit von Flüssigkeiten und festen Körpern bei den angenommenen Temperaturen. Die Figg. 60, 62 und 64 geben wie früher die Richtungskurven, welche die Veränderung der verschiedenen Flüssigkeiten beim Erstarren anzeigen, unter der Voraussetzung, dass bei der Temperaturerniedrigung keine Wechselwirkung zwischen Flüssigkeit und Bodenkörper stattfindet. Das Verhalten beim Erstarren ist durch Anwendung

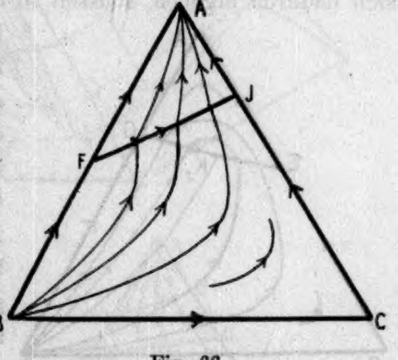


Fig. 66.

des frühern für die beiden ersten der drei Systeme ohne weiteres gegeben. Das erste System (Figg. 63 und 64) enthält die eutektische Linie der Typen I und II, das zweite (Figg. 65 und 66) enthält die Übergangskurve der Typen III und IV. Dementsprechend endigen bei Fig. 64 alle Richtungslinien auf der eutektischen Linie, und in Fig. 66 laufen sie über dieselbe fort. Von Interesse ist besonders der dritte

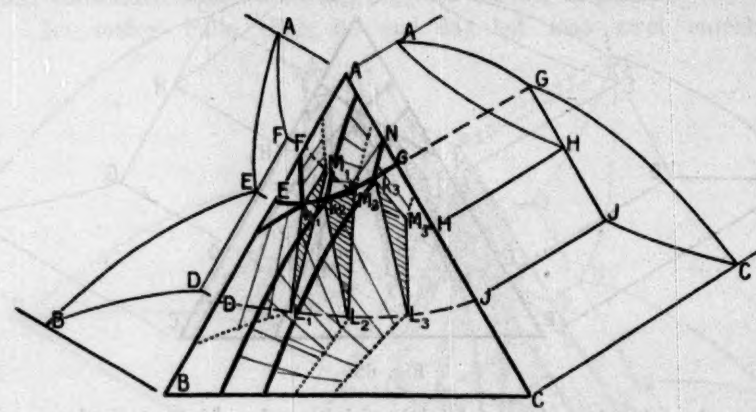


Fig. 67.

Fall, bei welchem ein binärer Übergangspunkt in ein binäres Eutektikum übergeht. Die Fig. 67 zeigt daher, wie die „eutektische" in eine „Übergangslinie" übergeht. Die Richtungslinien (Fig. 68), welche sich dadurch ergeben, müssen in den Endpunkten auf der Flüssigkeitskurve zu Tangenten die Geraden haben, welche bei den zugehörigen Temperaturen das Gleichgewicht zwischen der betreffenden Flüssigkeit auf dieser Flüssigkeitskurve (K_1, K_2, K_3) mit den beiden festen Körpern angibt ($L_1 M_1$, $L_2 M_2$, $L_3 M_3$). Die Richtungslinien bekommen dadurch den in Fig. 68 gezeichneten Verlauf. Es gibt dadurch auf der Flüssigkeitslinie einen besonderen Punkt (K_2), von welchem sich nur eine Kurve in das ternäre Gebiet

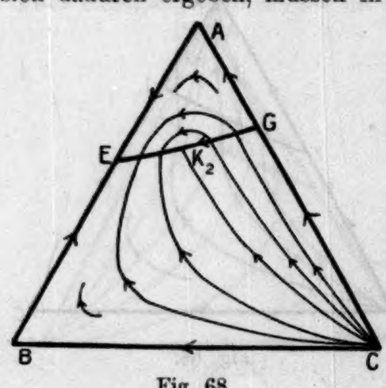


Fig. 68.

erstreckt. In diesem Punkte bildet die Gerade $K_2 M_2$ eine Tangente an die Flüssigkeitskurve. Bis zu diesem Punkte ist die Kurve einerseits eine „eutektische", anderseits eine „Übergangslinie". Die Art des Erstarrens zweiter Art ist alsdann durch die gezeichneten Linien der Fig. 68 vollständig gegeben. Auf der Seite der Übergangslinien durch-

schneiden diese die Flüssigkeitskurve, um auf der andern Seite im eutektischen Teile der Kurve zu endigen.

Für die Erstarrung erster Art ist für diesen Fall eine geringe Besonderheit dadurch gegeben, dass eine Kombination von eutektischer und Übergangslinie vorliegt. In dem Gebiete *GHN* folgt auf die Ausscheidung zweier fester Körper ein Zerfall des einen, und in dem Gebiete *FNE* auf die Ausscheidung eines festen Körpers die Bildung eines zweiten. Alles übrige ist durch das Vorhergehende erklärt. In den folgenden Untersuchungen über einige isomorphe Metalle sind einige Fälle angegeben, bei denen das Verhalten nach der vorstehenden Art vor sich gehen kann.

3. Zwei der binären Systeme zeigen eine Mischungslücke in flüssigem Zustande.

In ähnlicher Weise wie vorher können in das ternäre System die Unstetigkeiten zweier binärer Systeme mit Mischungslücken im flüssigen

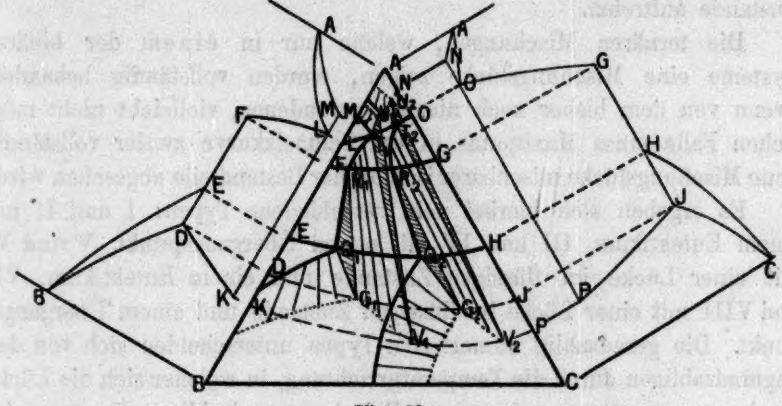


Fig. 69.

Zustande derart übergehen, dass ein Übergang beider ineinander stattfindet. Ein solcher Fall ist in den Figg. 69 und 70 dargestellt. In dem Gebiete *FGHE* findet eine Trennung in zwei Flüssigkeiten statt, und nach dem vollständigen Erstarren hat man nur in den Gebieten *ANM* und *BCPK* homogene Mischkristalle. Die Art

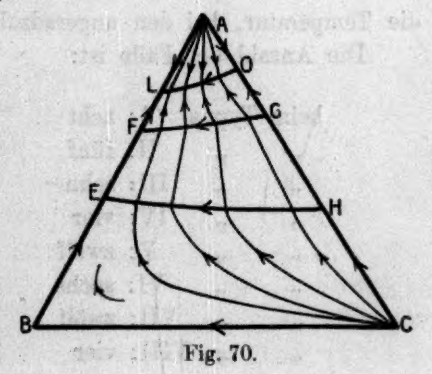


Fig. 70.

der Erstarrung lässt sich aus dem früher Gesagten leicht ableiten (Typus V—VIII).

C. In allen drei binären Systemen hat man Mischungslücken.

Besitzen alle drei binären Systeme Mischungslücken, so geben diese zu entsprechender Veränderung im ternären Systeme Anlass. Hierbei ist hervorzuheben, dass Mischungslücken, welche den Typen I—IV oder V—VIII angehören, unter sich ineinander übergehen können, jedoch niemals die Typen I—IV mit den Typen V—VIII. Einige Fälle sind in der folgenden Abhandlung behandelt.

Zusammenfassung.

Im vorstehenden wurde eine eingehende Darstellung der Erstarrungsvorgänge ternärer Mischungen gegeben, wenn die drei unabhängigen Bestandteile isomorph sind, aber Mischungslücken im festen und flüssigen Zustande auftreten.

Die ternären Mischungen, welche nur in einem der binären Systeme eine Mischungslücke zeigen, wurden vollständig behandelt, (wenn von dem bisher noch niemals gefundenen, vielleicht nicht möglichen Falle eines Maximums in der Schmelzkurve zweier vollständig ohne Mischungslücke mischbarer isomorpher Bestandteile abgesehen wird).

Es ergeben sich hierbei acht verschiedene Typen: I und II mit einem Eutektikum, III und IV mit einem Übergangspunkt, V und VI mit einer Lücke im flüssigen Zustande und einem Eutektikum, VII und VIII mit einer Lücke im flüssigen Zustande und einem Übergangspunkt. Die geradzahlig numerierten Typen unterscheiden sich von den ungeradzahligen durch die Temperaturrichtung, in welcher sich die Lücke in das ternäre System fortsetzt. Bei den geradzahligen Typen steigt die Temperatur, bei den ungeradzahligen fällt sie.

Die Anzahl der Fälle ist:

beim	Typus	I:	acht	(Ia_{1-6} und I$b_{1 \text{ u. } 2}$)
„	„	II:	fünf	(IIa und IIb_{1-4})
„	„	III:	zehn	(IIIa_{1-8} und III$b_{1 \text{ u. } 2}$)
„	„	IV:	vier	(IV_{1-4})
„	„	V:	zwölf	(Va_{1-8} und Vb_{1-4})
„	„	VI:	sechs	(VIa und VIb_{1-5})
„	„	VII:	zwölf	(VIIa_{1-8} und VIIb_{1-4})
„	„	VIII:	vier	(VIII_{1-4})

Für diese Typen wurde das Verhalten beim Erstarren erster und zweiter Art (erstens stetes Gleichgewicht zwischen Schmelze und Bodenkörper und zweitens kein solches) eingehend erörtert.

Die Fälle, bei welchen zwei oder mehr der binären Mischungen Lücken zeigen, wurden nicht vollständig untersucht, da die Anzahl der möglichen Fälle teilweise sehr gross ist. Zu unterscheiden sind hierbei wesentlich voneinander die Fälle, bei welchen nur die Typen I—IV, oder nur V—VIII durch die binären Systeme veranlasst vorkommen, oder auch beide I—IV und V—VIII miteinander gemischt.

Einzelne Fälle des Verschmelzens der Lücken der binären Systeme im ternären System wurden besonders behandelt.

Hannover, Kgl. Techn. Hochschule.

Die ternären Legierungen der Metalle *Cu, Ag, Au; Cr, Mn; Fe, Co, Ni; Pd, Pt.*

Von

Ernst Jänecke.

(Mit 39 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 6. 5. 09.)

Die binären Mischungen.

Die zehn Metalle *Cu, Ag, Au, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Pt* lassen sich zu 45 binären Mischungen vereinigen. Dieselben sollen in folgender Art numeriert werden:

	Pt	*Pd*	*Ni*	*Co*	*Fe*	*Mn*	*Cr*	*Au*	*Ag*
Cu mit	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ag „	10	11	12	13	14	15	16	17	
Au „	18	19	20	*21*†	22	*23*†	*24*†		
Cr „	*25*†	*26*†	27	28	29	*30*†			
Mn „	*31*†	*32*†	33	*34*†	35				
Fe „	36	*37*†	38	39					
Co „	*40*†	*41*†	42						
Ni „	*43*†	*44*†							
Pd „	*45*†								

Von diesen 45 Metallpaaren sind 15 bisher noch nicht untersucht. Es sind dieses die Legierungen mit den Nummern 21, 23, 24, 25, 26, 30, 31, 32, 34, 37, 40, 41, 43, 44, 45, welche in der obigen Tabelle schräg gedruckt sind. Die übrigen 30 Metallpaare sind bekannt, und man muss auf Grund der Resultate annehmen, dass alle diese Metalle iso-

morph sind. Bei den Elementen, die in mehrern Formen vorkommen (*Fe, Co, Ni, Pd*), ist die sich aus dem Schmelzfluss bildende Modifikation diejenige, welche mit den übrigen Metallen isomorph kristallisiert.

Die Fähigkeit zur Bildung isomorpher fester Lösungen aller Elemente der Eisenreihe der 7. und 8. Gruppe des periodischen Systemes ist von Kurnakow und Žemcžuzny betont[1]). Wegen der Bildung einer fortlaufenden Reihe Mischkristalle von *Cu, Ag, Au* mit diesen Elementen sind auch diese mit den vorhergehenden isomorph. Auch Chrom muss noch zugerechnet werden, da es mit Kobalt (s. u.) feste Lösungen in kontinuierlicher Reihe bildet. Ebenso gehören einige seltenere Metalle (Vanadin, Wolfram, Molybdän) wohl noch hierher.

Sind nun diese Elemente zwar isomorph, so bilden sie untereinander jedoch binäre Mischungen verschiedener Art. Eine Anzahl bildet eine Reihe lückenloser Mischkristalle aus dem Schmelzfluss mit oder ohne Schmelzpunktsminimum. Einige haben eine eutektische Mischung miteinander, andere einen Übergangspunkt, und eine Anzahl bildet bereits im flüssigen Zustande zwei Flüssigkeiten, so dass für sie

Verhalten der Metallpaare:

	Pt	*Pd*	*Ni*	*Co*	*Fe*	*Mn*	*Cr*	*Au*	*Ag*
Cu mit	*A*	*A*	*A*	*D*	*D*	*B*	*E*	*B*	*C*
Ag „	*D*	*A*	*E*	*E*	*E*	*E*	*E*	*A*	
Au „	*A*	*A*	*C*	[*C*]	*D*	[*E*]	[*E*]		
Cr „	[*B*]	[*B*]	*C*	*B*	*B*	[*B*]			
Mn „	[*B*]	[*B*]	*B*	[*B*]	*A*				
Fe „	*B*	[*B*]	*B*	*B*					
Co „	[*B*]	[*B*]	*A*						
Ni „	[*B*]	[*B*]							
Pd „	[*B*]								

A	ohne Schmelzpunktsminimum
B	mit Schmelzpunktsminimum
C	mit einem Eutektikum
D	mit einem Übergangspunkt
E	Bildung zweier Flüssigkeitsschichten

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **54**, 157 (1907).

in einem gewissen Gebiete keine Legierungen im eigentlichen Sinne möglich sind.

Die verschiedenen Modifikationen einzelner Elemente bedingen dann noch Veränderungen der Mischungen im festen Zustande. Auch eine Zerlegung in zwei Kristallarten in den bereits erstarrten homogenen Mischungen findet bei einigen Legierungen statt.

In der Tabelle auf S. 669 ist das Verhalten der Mischungen durch die Buchstaben *A, B, C, D, E* angegeben, wobei *A* Metallpaare mit vollständiger Mischbarkeit in festem Zustande ohne Schmelzpunktsminimum und *B* mit solchem darstellen. Die Paare, welche ein Eutektikum bilden, sind durch *C*, und die mit einem Übergangspunkt durch *D* dargestellt. Unter *E* sind Metallpaare enthalten, die sich in flüssigem Zustande in zwei Schichten trennen. Für die nicht untersuchten Metallpaare sind die in der Tabelle angegebenen Annahmen gemacht. Ob diese wirklich in jedem Falle zutreffen, ist natürlich nicht ganz sicher.

Im folgenden sind kurz die Daten und die Literatur für die Metallpaare angegeben. In bezug auf die Temperaturen sind einige Änderungen gegenüber der Originalabhandlung gemacht. Es wurden als Schmelztemperaturen die folgenden als die wahrscheinlichsten angenommen.

Cu: 1084°. *Ag*: 961·5°. *Au*: 1063·5°. *Cr*: 1547°.
Mn: 1260°. *Fe*: 1550° (860°, 760°) *Co*: 1528° (1137°).
Ni: 1484° (315°). *Pd*: 1587°. *Pt*: 1780°.

Literatur zu den Legierungen vom Typus *A*.

1) *CuPt*, Doerinkel, Zeitschr. f. anorg. Chemie **54**, 337 (1907).
2) *CuPt*, Ruer, Zeitschr. f. anorg. Chemie **51**, 225 (1906).
3) *CuNi*, Kurnakow und Žemčužny, Zeitschr. f. anorg. Chemie **54**, 153 (1907); Guertler und Tammann, Zeitschr. f. anorg. Chemie **52**, 27 (1907).
11) *AgPd*, Ruer, Zeitschr. f. anorg. Chemie **51**, 316 (1906).
17) *AgAu*, Roberts Austen und Kirke Rose, Chem. News **87**, 2 (1903); Heycock und Neville, Philos. Trans. **189** A. 69 (1897).
18) *AuPt*, Doerinkel, Zeitschr. f. anorg. Chemie **54**, 347 (1907): Erhard und Schertel. Jahrb. f. Berg- und Hüttenwesen 1879, 17.
19) *AuPd*, Ruer, Zeitschr. f. anorg. Chemie **51**, 393 (1906).
35) *MnFe*, Levin und Tammann, Zeitschr. f. anorg. Chemie **47**, 141 (1905).
42) *CoNi*, Guertler und Tammann, Zeitschr. f. anorg. Chemie **42**, 353 (1904).

In den Originalarbeiten sind die zugehörigen Figuren mehrfach auf Gewichtsprozente bezogen. Es kann dadurch vorkommen, dass Kurven, die bei Beziehung auf die Darstellung nach Atomprozenten nach oben konvex, in der andern Darstellung konkav sind oder umgekehrt.

Auf Atomprozente bezogen, sind von den beiden Kurven, die sich auf das Erstarren und Verflüssigen beziehen, bei den Systemen 1) *CuPt*, 11) *AgPd*, 17) *AgAu* (?), 19) *AuPd* und 42) *CoNi*, beide konvex nach oben, bei 3) *CuNi* und 18) *AuPt* eine konkav und eine konvex und bei 2) *CuPd* und 35) *MnFe* beide konkav. Die folgende Tabelle gibt die Schmelzpunkte der Metalle und das Schmelzintervall der Mischung gleicher Atomprozente:

Legierungen vom Typus *A*.

Nr.	M'	M''	M'_{50} M''_{50}
1)	*Cu* 1084 °	*Pt* 1780 °	1560—1510°
11)	*Ag* 961·5	*Pd* 1587	1340—1295
17)	*Ag* 961·5	*Au* 1063·5	1055—1045
19)	*Au* 1063·5	*Pd* 1587	1440—1431
42)	*Co* 1528	*Ni* 1484	1500—1498
3)	*Cu* 1084 °	*Ni* 1484 °	1310—1240°
18)	*Au* 1063·5	*Pt* 1780	1540—1250
2)	*Cu* 1084 °	*Pd* 1587 °	1260—1235°
35)	*Mn* 1260	*Fe* 1550	1345—1280

In obigen Legierungen finden Veränderungen im festen Zustande statt bei denen, welche *Fe, Co, Ni* und *Pd* (?) enthalten.

Zu den Legierungen mit einem Schmelzpunktsminimum gehören die Paare: 6) *CuMn*, 8) *CuAu*, 28) *CrCo*, 29) *CrFe*, 33) *MnNi*, 36) *FePt*, 38) *FeNi* und 39) *FeCo*.

Es ist für die binären Legierungen ferner angenommen, dass auch die Paare 30) *CrMn* und 34) *MnCo* und die nicht untersuchten zehn Legierungen von Platin und Palladium miteinander und mit *Cr, Mn, Fe, Co, Ni* hierzu gehören.

Literatur zu den Legierungen vom Typus *B*.

6) ***CuMn***, Żemczużny, Urasow und Rykowskow, Zeitschr. f. anorg. Chemie **54**, 256 (1907).

8) ***CuAu***, Kurnakow und Żemczużny, Zeitschr. f. anorg. Chemie **54**, 164 (1907).

28) ***CrCo***, Lewkonja, Zeitschr. f. anorg. Chemie **59**, 325 (1908).

29) ***CrFe***, Treitschke und Tammann, Zeitschr. f. anorg. Chemie **55**, 403 (1907).

33) ***MnNi***, Żemczużny, Urasow und Rykowskow, Zeitschr. f. anorg. Chemie **57**, 263 (1908).

36) ***FePt***, Isaac und Tammann, Zeitschr. f. anorg. Chemie **55**, 63 (1907).

38) ***FeNi***, Guertler und Tammann, Zeitschr. f. anorg. Chemie **45**, 211 (1905).

39) ***FeCo***, Guertler und Tammann, Zeitschr. f. anorg. Chemie **45**, 217 (1905).

Von diesen Legierungen zeigen nur die beiden ersten keine Veränderungen in den erstarrten Mischungen. Bei den Legierungen 28) *CrCo*

und 33) *MnNi* findet in einem gewissen Intervall eine Zerlegung der homogenen Mischkristalle in zwei andere von verschiedener Zusammensetzung statt. Auch für 29) *CrFe* ist diese Auslegung der Versuche gewählt. Die übrigen Unregelmässigkeiten, die bei diesem Systeme gefunden wurden, sind wohl auf Verunreinigungen der angewandten Metalle (besonders durch Aluminium, Bildung von $AlCr_3$ (?)) zurückzuführen. Die Richtigkeit dieser Ansicht wäre durch Nachprüfung zu entscheiden.

Die stärksten Veränderungen im festen Zustande erleiden die Legierungen mit den magnetischen Metallen *Fe*-, *Co*- und *Ni*. Isomorphie ist bei diesen nur in den nicht magnetischen Formen vorhanden.

Die Schmelzpunkte der reinen Metalle und der Minima sind in folgender Tabelle enthalten.

Legierungen vom Typus *B* (Minimum).

Nr.	M'		M'		Minima	
6)	*Cu*	1084°	*Mn*	1260°	$Cu_{65}Mn_{35}$	868°
8)	*Cu*	1084	*Au*	1063·5	$Cu_{40}Au_{60}$	884
28)	*Cr*	1547	*Co*	1528	$Cr_{51}Co_{49}$	1320
29)	*Cr*	1547	*Fe*	1550	$Cr_{40}Fe_{60}$	1440
33)	*Mn*	1260	*Ni*	1484	$Mn_{56}Ni_{44}$	1030
36)	*Fe*	1550	*Pt*	1780	$Fe_{93}Pt_7$	1500
38)	*Fe*	1550	*Ni*	1484	$Fe_{40}Co_{60}$	1464
39)	*Fe*	1550	*Co*	1528	$Fe_{50}Co_{50}$	1500

Zu dem Typus *C*, den Legierungen mit einer eutektischen Mischung, sind 9) *CuAg*, 20) *AuNi*, 22) *CrNi* und wahrscheinlich 21) *AuCo* zu rechnen.

Literatur zu den Legierungen vom Typus *C* (Eutektikum).

9) *CuAg*, Friedrich und Leroux, Metallurgie 1907, 293.

20) *AuNi*, Levin, Zeitschr. f. anorg. Chemie **45**, 321 (1905).

27) *CrNi*, Voss, Zeitschr. f. anorg. Chemie **57**, 59 (1908).

Die folgende Tabelle gibt die zugehörigen Daten. Die Zusammensetzung ist durch Atomprozente des zweiten Metalles ausgedrückt, und zwar sind die Zahlen für die Flüssigkeiten in runde, die für die Mischkristalle in eckige Klammern gesetzt.

Legierungen vom Typus *C*.

Nr.	M'		Eutektikum				M'	
9)	*Cu*	1084°	[3·5]	(59·5)	778°	[92]	*Ag*	961·5°
20)	*Au*	1063·5	[37?]	(53)	950	[97]	*Ni*	1484
27)	*Cr*	1547	[30]	(35)	1300	[40?]	*Ni*	1484

Zu den Legierungen mit einem Umwandlungspunkt vom Typus *D* gehören 4) *CuCo*, 5) *CuFe*, 10) *AgPt* und 22) *AuFe*.

Literatur zu den Legierungen vom Typus *D*.

4) *CuCo*, Sahmen, Zeitschr. f. anorg. Chemie **57**, 3 (1908).
5) *CuFe*, Sahmen, Zeitschr. f. anorg. Chemie **57**, 13 (1908).
10) *AgPt*, Doerinkel, Zeitschr. f. anorg. Chemie **54**, 341 (1907).
22) *AuFe*, Isaac und Tammann, Zeitschr. f. anorg. Chemie **53**, 294 (1907).

Folgende Tabelle gibt die zugehörigen Daten in derselben Art wie für Typus *C*. Die Legierungen mit den magnetischen Metallen erleiden Umänderungen in den erstarrten Mischungen.

Legierungen vom Typus *D* (Umwandlungspunkt).

Nr.	M'	Umwandlungspunkt	M''
4)	*Cu* 1084°	1110° (6·5) [95] (95·5)	*Co* 1528°
5)	*Cu* 1084	1100 (2) [7·1] [97·1]	*Fe* 1550
10)	*Ag* 961·5	1185 (19) [35] [99]	*Pt* 1780
22)	*Au* 1063·5	1168 (50) [67] [90]	*Fe* 1550

23) *AuFe* zeigt ausserdem das Minimum $Au_{30}Fe_{10}$ bei 1040°.

Zu den Legierungen vom Typus *E* gehören 7) *CuCr*, 12) *AgNi*, 13) *AgCo*, 14) *AgFe*, 15) *AgMn*, 16) *AgCr* und vielleicht 23) *AuMn*, 24) *AuCr*.

Literatur zu den Legierungen vom Typus *E*. (Zwei Flüssigkeitsschichten.)

7), 15), 16) Hindrichs, Zeitschr. f. anorg. Chemie **59**, 422, 425, 440 (1909).
12), 13), 14) Petrenko, Zeitschr. f. anorg. Chemie **53**, 212—215 (1907).

Die Legierungen mit einer Mischungslücke in flüssigem Zustande zeigen zwei invariante Gleichgewichte, eines zwischen zwei Flüssigkeiten und einem festen Körper und eines zwischen zwei festen Körpern und einer Flüssigkeit. Ist die Temperatur des letztern tiefer als der Schmelzpunkt des niedriger schmelzenden Metalles, so besitzt man ein Eutektikum, ist sie höher, einen Umwandlungspunkt. Diese Metallpaare umfassen also Metalle, die trotz Bildung zweier Flüssigkeitsschichten isomorph sind. Die Daten für die Schmelztemperaturen und Zusammensetzung umfasst folgende Tabelle.

Legierungen vom Typus *E*.

Nr.	M'	Eutektikum oder Umwandlung	zwei Flüssigkeiten ein fester Körper	M''
7)	*Cu* 1084°	(0·5) 1076°	1470°	*Cr* 1547°
12)	*Ag* 961·5	(?) 960	1465 (2) (?) [?]	*Ni* 1484
13)	*Ag* 961·5	961·5	1528	*Co* 1528
14)	*Ag* 961·5	961·5	1550	*Fe* 1550
15)	*Ag* 961·5	(2 ?) 953	? 1145 (?) (94) [?]	*Mn* 1260
16)	*Ag* 961·5	? 961·5	1460 (5 ?) (96) [?]	*Cr* 1547

Bei 7), 12) und 15) findet sich also ein Eutektikum.

Die ternären Mischungen.

Die vorstehenden zehn Metalle lassen sich zu 120 verschiedenen ternären Mischungen vereinigen. Dieselben sollen in folgender Art numeriert werden.

Ternäre Legierung von:

	Pd	*Ni*	*Co*	*Fe*	*Mn*	*Cr*	*Au*	*Ag*
Cu—Pt mit	1	2	3	4	5	6	7	8
Cu—Pd „	—	9	10	11	12	13	14	15
Cu—Ni „	—	—	16	17	18	19	20	21
Cu—Co „	—	—	—	22	23	24	25	26
Cu—Fe „	—	—	—	—	27	28	29	30
Cu—Mn „	—	—	—	—	—	31	32	33
Cu—Cr „	—	—	—	—	—	—	34	35
Cu—Au „	—	—	—	—	—	—	—	36
Ag—Pt „	37	38	39	40	41	42	43	—
Ag—Pd „	—	44	45	46	47	48	49	—
Ag—Ni „	—	—	50	51	52	53	54	—
Ag—Co „	—	—	—	55	56	57	58	—
Ag—Fe „	—	—	—	—	59	60	61	—
Ag—Mn „	—	—	—	—	—	62	63	—
Ag—Cr „	—	—	—	—	—	—	64	—
Au—Pt „	65	66	67	68	69	70	—	—
Au—Pd „	—	71	72	73	74	75	—	—
Au—Ni „	—	—	76	77	78	79	—	—
Au—Co „	—	—	—	80	81	82	—	—
Au—Fe „	—	—	—	—	83	84	—	—
Au—Mn „	—	—	—	—	—	85	—	—
Cr—Pt „	86	87	88	89	90	—	—	—
Cr—Pd „	—	91	92	93	94	—	—	—
Cr—Ni „	—	—	95	96	97	—	—	—
Cr—Co „	—	—	—	98	99	—	—	—
Cr—Fe „	—	—	—	—	100	—	—	—
Mn—Pt „	101	102	103	104	—	—	—	—
Mn—Pd „	—	105	106	107	—	—	—	—
Mn—Ni „	—	—	108	109	—	—	—	—
Mn—Co „	—	—	—	110	—	—	—	—
Fe—Pt „	111	112	113	—	—	—	—	—
Fe—Pd „	—	114	115	—	—	—	—	—
Fe—Ni „	—	—	116	—	—	—	—	—
Co—Pt „	117	118	—	—	—	—	—	—
Co—Pd „	—	119	—	—	—	—	—	—
Ni—Pt „	120	—	—	—	—	—	—	—

Diese vorstehenden ternären Legierungen sollen alsdann in folgende acht Gruppen eingeteilt werden:

a. Jedes der binären Systeme besitzt vollständige Mischbarkeit in festem Zustande.

b. Eines der binären Systeme besitzt ein Eutektikum oder einen Umwandlungspunkt.

c. Eines der binären Systeme besitzt beschränkte Mischbarkeit in flüssigem Zustande.

d. Von zweien der binären Systeme besitzt eines beschränkte Mischbarkeit in flüssigem Zustande und das andere ein Eutektikum oder einen Übergangspunkt.

e. Zwei der binären Systeme besitzen Eutektika oder Umwandlungspunkte oder eines ein Eutektikum und das andere einen Umwandlungspunkt.

f. Zwei der binären Systeme besitzen beschränkte Mischbarkeit in flüssigem Zustande.

g) Von den drei binären Systemen besitzt eines eine beschränkte Mischbarkeit in flüssigem Zustande und die beiden andern entweder zwei Eutektika oder je ein Eutektikum und einen Umwandlungspunkt.

h. Von den drei binären Systemen besitzt eines ein Eutektikum und zwei beschränkte Mischbarkeit in flüssigem Zustande.

Bei dieser Einteilung sind also die Vorgänge nicht mit berücksichtigt, die noch in den erstarrten Mischungen vor sich gehen können. Dieselben sind bei den bezüglichen Systemen kurz erwähnt.

Nach der Anzahl teilen sich die verschiedenen Gruppen in der Art, wie es die folgende Tabelle zeigt. Unter I ist die Anzahl ternärer Mischungen angegeben, für welche sämtliche binäre Mischungen bekannt sind. Unter II die, bei denen eine binäre Mischung bisher nicht untersucht wurde, und unter III die, bei denen zwei oder drei nicht untersucht wurden.

	I	II	III
a	6	14	20
b	11	9	4
c	—	9	4
d	8	8	2
e	4	3	—
f	7	5	1
g	2	1	—
h	2	—	—
	40	49	31

Wie man sieht, sind für $^1/_3$ der ternären Mischungen alle drei möglichen binären Mischungen bekannt. Diese Zahl ergibt sich auch rein rechnerisch dadurch, dass für die binären Mischungen $^1/_3$ nicht bekannt ist (15 von 45). Die folgende Tabelle gibt die Einteilung der 120 ternären Legierungen in der angegebenen Art. Diejenigen Mischungen, bei welchen das Verhalten zweier binärer Mischungen bekannt ist, sind mit einem Sternchen, die, bei denen eines oder gar keines der binären Mischungen bekannt ist, mit zwei Sternchen versehen.

	Pd	*Ni*	*Co*	*Fe*	*Mn*	*Cr*	*Au*	*Ag*	I	II	III
Cu—Pt mit	a^*	a^*	b_2^*	b_2	a^*	c^*	a	e_2	3	5	—
Cu—Pd „		a^*	b_2^*	b_2^*	a^*	c^*	a	b^1	2	5	—
Cu—Ni „			b_2	b_2	a	d_1	b_1	d_2	6	—	—
Cu—Co „				e_2	b_2^*	d_2	e_2^*	g_2	3	2	—
Cu—Fe „					b_2	d_2	e_2	g_2	4	—	—
Cu—Mn „						c^*	c^*	d_1	1	2	—
Cu—Cr „							f^*	h	1	1	—
Cu—Au „								b_1	1	—	—
Ag—Pt „	b_2^*	d_2^*	d_2^*	d_2	d_2^*	d_2^*	b_2		2	5	—
Ag—Pd „		c^*	c^*	c^*	c^*	c^*	a		1	5	—
Ag—Ni „			f	f	f	h	d_1		5	—	—
Ag—Co „				f	f^*	f	d_1^*		2	2	—
Ag—Fe „					f	f	d_2		3	—	—
Ag—Mn „						f^*	f^*		—	2	—
Ag—Cr „							f^*		—	1	—
Au—Pt „	a^*	b_1^*	b_1^{**}	b_2	c^{**}	c^{**}			1	2	3
Au—Pd „		b_1^*	b_1^{**}	b_2^*	c^{**}	c^{**}			—	2	3
Au—Ni „			e_1^*	e_2	d_1^*	g_1^*			1	3	—
Au—Co „				e_2^*	d_1^{**}	d_1^{**}			—	1	2
Au—Fe „					d_2^*	d_2^*			—	2	—
Au—Mn „						f^{**}			—	—	1
Cr—Pt „	a^{**}	b_1^{**}	a^{**}	a^*	a^{**}				—	1	4
Cr—Pd „		b_1^{**}	a^{**}	a^{**}	a^{**}				—	—	4
Cr—Ni „			b_1	b_1	b_1^*				2	1	—
Cr—Co „				a^*	a^{**}				—	1	1
Cr—Fe „					a^*				—	1	—
Mn—Pt „	a^{**}	a^{**}	a^{**}	a^*					—	1	3
Mn—Pd „		a^{**}	a^{**}	a^{**}					—	—	3
Mn—Ni „			a^*	a					1	1	—
Mn—Co „				a^*					—	1	—
Fe—Pt „	a^{**}	a^*	a^*						—	2	1
Fe—Pd „		a^{**}	a^{**}						—	—	2
Fe—Ni „			a						1	—	—
Co—Pt „	a^{**}	a^{**}							—	—	2
Co—Pd „		a^{**}							—	—	1
Ni—Pt „	a^{**}								—	—	1
								Sa.	40	49	31

Wie aus der Summation in der letzten Kolumne hervorgeht, kennt man bei 40 Systemen das Verhalten aller drei binären Mischungen bei 49 von zweien und bei 31 von einem oder keinem.

Im folgenden sind für die verschiedenen ternären Legierungen die frühern Figuren zur Darstellung herangezogen, und zwar die, welche sich auf die Kristallisationsbahnen beziehen. Das Verhalten der Mischungen lässt sich daraus erkennen. Die Figuren geben selbstverständlich nur

qualitativ das Verhalten wieder, da bis jetzt quantitative Messungen noch nicht vorliegen. Die Gebiete, in welchen in den erstarrten Mischungen keine Homogenität herrscht, sind in den Figuren schraffiert dargestellt.

Gruppe a.

Alle drei binären Mischungen besitzen eine lückenlose Reihe von Mischkristallen.

Die Mischungen dieser Art sind von Schreinemakers vollständig behandelt. Sie sind daher in den vorhergehenden Untersuchungen nicht mit berücksichtigt. Zu dieser Gruppe gehören nach den Untersuchungen und der gemachten Annahme 40 ternäre Mischungen, also ein Drittel aller der möglichen Mischungen der 10 Metalle. Von diesen sollen 20 ternäre Mischungen nicht berücksichtigt werden, weil bei ihnen zwei oder auch drei der binären Mischungen nicht bekannt sind, und dadurch die Möglichkeit, dass sie garnicht dieser Gruppe angehören, vorliegt. Diese 20 Legierungen haben in der gewählten Einteilung die Nummern 86, 88, 90, 92, 93, 94, 99, 101, 102, 103, 105, 106, 107, 111, 114, 115, 117, 118, 119, 120.

Sie enthalten mit Ausnahme von 99 alle Platin oder Palladium.

Von den übrigen 20 Mischungen ist bei 6 Mischungen das Verhalten aller drei binären Mischungen und bei 14 das von zweien bekannt. In ihrer Beziehung zu den gewählten Figuren soll die Bezeichnung derart durchgeführt werden, dass das Symbol für zwei der Metalle über die Symbole für das dritte geschrieben werden, so dass sie sich auf ein auf der Spitze stehendes Dreieck in der graphischen Darstellung beziehen, z. B. $\frac{AgPd}{Au}$ auf Fig. 1. Die binären Mischungen, die nicht untersucht sind, sind durch Fragezeichen angedeutet, und zwar bedeutet ein Fragezeichen zwischen den beiden oben stehenden Metallen, dass das Verhalten dieser beiden nicht bekannt ist, $\left(\text{z. B. } 98)\ \frac{Co\,?\,Fe}{Cr}\right)$. Ein Fragezeichen vor dem unten stehenden Metall bedeutet, dass das binäre Gemisch dieses Metalles mit dem an erster Stelle stehenden Metalle nicht bekannt ist, z. B. 5) $\frac{PtCu}{?\,Mn}$. Hierin ist die binäre Mischung *PtMn* nicht bekannt. Ein Fragezeichen hinter dem unten stehenden Metall soll bedeuten, dass man die binären Mischungen dieses Metalles mit dem oben an zweiter Stelle stehenden nicht kennt, z. B. 100) $\frac{FeMn}{Cr\,?}$. Die Mischung *MnCr* ist nicht untersucht.

Die Gruppe a. lässt sich nun in vier Unterabteilungen zerlegen, nach dem Vorhandensein und der Anzahl der Minima in den binären Mischungen.

a_1) Kein Minimum zeigen die binären Mischungen von 49) *AgPdAu*. Das Verhalten stellt Fig. 1 dar.

a_2) Ein Minimum zeigen die Legierungen 7) $\frac{CuAu}{Pt}$ und 14) $\frac{CuAu}{Pd}$, sowie vielleicht 1) $\frac{Pt?Pd}{Cu}$, 2) $\frac{Pt?Ni}{Cu}$, 9) $\frac{Pd?Ni}{Cu}$, 65) $\frac{Pt?Pd}{Au}$. Das Minimum ist bei diesen binären Legierungen entweder gefunden, oder als vorhanden angenommen. Es lassen sich verschiedene Fälle

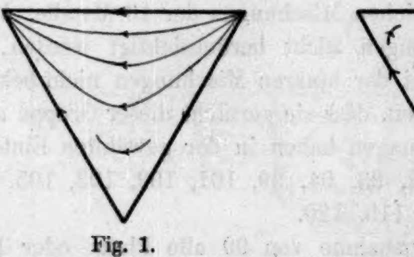


Fig. 1. Fig. 2.

denken, von denen drei in den Figg. 2—4 dargestellt sind. In Fig. 2 ist das Metall, welches mit den beiden andern kein Minimum bildet, dasjenige mit dem höchsten Schmelzpunkt, in Fig. 3 und 4 hat es den

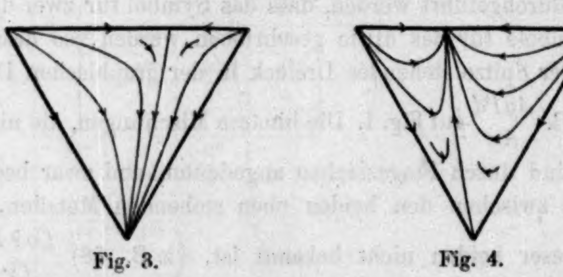


Fig. 3. Fig. 4.

niedrigsten Schmelzpunkt. In Fig. 4 ist sodann der Schmelzpunkt des Minimums wieder tiefer als der des Metalles mit niedrigstem Schmelzpunkt. Es lassen sich auch noch andere Fälle denken. Entsprechend Fig. 2 verhalten sich die Legierungen 7) und 14), und nach Fig. 3 wahrscheinlich 1), 2), 9) und 65).

a_3) Zwei Minima zeigen die Legierungen 18) $\frac{NiCu}{Mn}$, 109) $\frac{FeMn}{Ni}$, 116) $\frac{CoNi}{Fe}$, und wahrscheinlich 5) $\frac{PtCu}{?Mn}$, 12) $\frac{PdCu}{?Mn}$, 100) $\frac{FeMn}{Cr?}$,

104) $\frac{MnFe}{?\,Pt}$, 108) $\frac{CoNi}{?\,Mn}$, 110) $\frac{FeMn}{Co\,?}$. In diesen Legierungen besitzt das zuerst stehende Metall einen höhern Schmelzpunkt als das zweite und bildet mit diesem keine Legierungen mit einem Schmelzpunktminimum. In den ersten drei Mischungen 18), 109) und 116) liegt das Minimum links höher als rechts. Für sie gilt Fig. 5. In den übrigen Mischungen ist bisher nur ein Minimum bestimmt. Einige derselben zeigen Veränderungen im festen Zustande. 18) und 109)

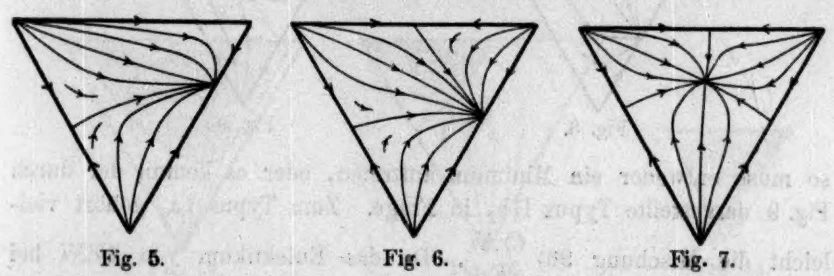


Fig. 5. **Fig. 6.** **Fig. 7.**

eine Zerlegung der *Ni—Mn*-reichen Legierungen in zwei Bestandteile. 109) ausserdem eine Zerlegung der durch *Fe—Ni* bedingten Veränderungen der festen Bestandteile. Besonders interessant wird das Verhalten der Legierungen 116) *CoNiFe* sein. Eine Untersuchung derselben wird vielleicht auch auf die Umwandlungen der binären Mischungen Rückschlüsse gestatten.

a_4) Drei Minima zeigen wahrscheinlich die Legierungen 89) $\frac{Cr\,?\,Pt}{Fe}$, 98) $\frac{Co\,?\,Fe}{Cr}$, 112) $\frac{Pt\,?\,Ni}{Fe}$ und 113) $\frac{Pt\,?\,Co}{Fe}$. Es sind besonders die beiden in den Figg. 6 u. 7 gezeichneten Fälle von Interesse. In Fig. 7 besteht ein ternäres Minimum vom tiefsten Schmelzpunkt, während in Fig. 6 die tiefste Temperatur des Systemes einem der drei binären Minima zugehört.

Gruppe b.

Von der Gruppe b. sollen zunächst die ternären Mischungen mit Eutektika (b_1), und dann die mit einem Umwandlungspunkte (b_2) untersucht werden.

b_1) In dem ternären Systeme besitzt eine binäre Mischung ein Eutektikum. Diese Legierungen gehören zu den beiden früher erörterten Typen I und II. Zum Typus Ia_2 gehört die Mischung 20) $\frac{AuNi}{Cu}$ (Fig. 8). Ähnliches Verhalten zeigen vielleicht die Legierungen 66) $\frac{NiAu}{?\,Pt}$ und

71) $\frac{NiAu}{?\,Pd}$. Es kann auch ein ternäres Minimum auftreten. Liegen bei 66) *NiAuPt* und 71) *NiAuPd* die vermuteten Minima zwischen *NiPt* und *NiPd* in der Temperatur höher als das Eutektikum von *NiAu* (950°),

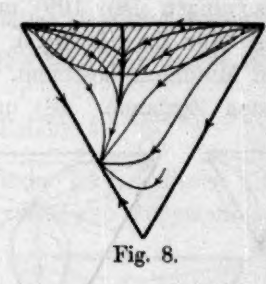


Fig. 8.

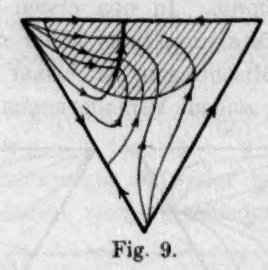


Fig. 9.

so muss entweder ein Minimum auftreten, oder es kommt der durch Fig. 9 dargestellte Typus II b_2 in Frage. Zum Typus I a_6 gehört vielleicht die Mischung 96) $\frac{CrNi}{Fe}$. Da das Eutektikum von *CrNi* bei 1300°, die Minima aber bei höherer Temperatur liegen (*CrFe* 1440°, *NiFe* 1464°), so muss es alsdann ein ternäres Minimum geben. Man hat also hier den interessanten Fall, eine einheitliche ternäre Mischung

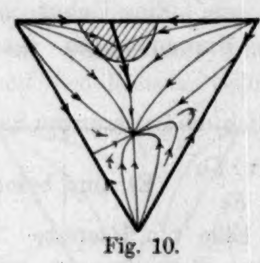


Fig. 10.

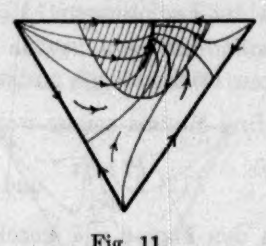


Fig. 11.

voraussagen zu können, wenn die eutektische Temperatur auf Zusatz der dritten Komponente fällt. Das Verhalten zeigt Fig. 10. Diese Mischungen zeigen Veränderungen im festen Zustande, welche durch *NiFe* und *CrFe* bedingt sind. Gehört 96) *CrNiFe* aber zum Typus II b_4, so hat man das Verhalten durch Fig. 11 dargestellt, desgleichen 97) $\frac{CrNi}{?\,Mn}$, besonders bei letzterm ist ein ternäres Minimum nicht unbedingt nötig, da bereits das Schmelzpunktminimum von *NiMn* (1030°) tiefer liegt, als das Eutektikum *CrNi* (1300°).

Zum Typus II gehören die Mischungen:

$$15)\ \frac{CuAg}{Pd},\quad 95)\ \frac{CrNi}{Co}\quad \text{und}\quad 36)\ \frac{CuAg}{Au}.$$

Das Verhalten von 15) *CuAgPd* wird durch Fig. 12 dargestellt und entspricht dem Typus IIa. Das Verhalten von 95) *CrNiCo* und 36) *CuAgAu* wird durch Fig. 13 dargestellt und entspricht dem Typus IIb$_2$. Bei 95) *CrNiCo* zeigt das binäre System *CrCo* eine Zerlegung der festen Mischungen in zwei verschiedene Bestandteile. Es ist möglich, dass sich diese Trennungslücke in das ternäre System derart fortsetzt, dass es sich mit der durch das Eutektikum *CrNi* bedingten Lücke vereinigt. Die Fig. 14 soll dieses darstellen. In dem schraffierten Ge-

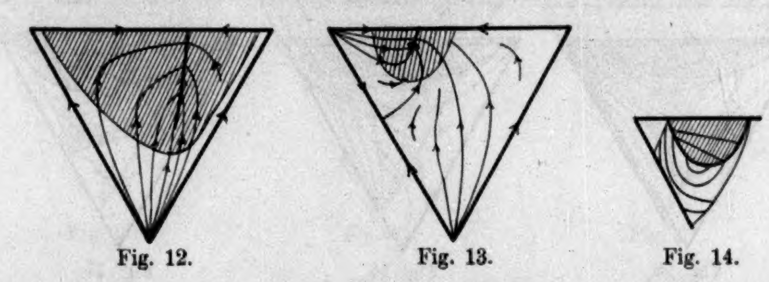


Fig. 12. Fig. 13. Fig. 14.

biete erfolgt schon während des Erstarrens eine Zerlegung in zwei Komponenten, in dem andern Teil erst aus den erstarrten Mischungen. Es sind einige in sich zurücklaufende Kurven gezogen, welche die bei gleichen Temperaturen beginnende Zerlegung in zwei Bestandteile anzeigen sollen. In dem schraffierten Gebiete bestehen dieselben aus Geraden.

***b*$_2$**) Die ternären Mischungen von der Art b_2 haben mit denen von b_2 gemeinsam, dass sie in einem gewissen Gebiete in festem Zustande eine Lücke der Homogenität besitzen. Die Ursache liegt hier in dem Vorhandensein eines Übergangspunktes in einer binären Mischung. Wie für b_1 kann man für einige der ternären Legierungen gleich den Typus angeben, zu welchem sie gehören, bei andern muss erst untersucht werden, ob die Temperatur der „Übergangslinie“ in dem ternären Gebiete fällt oder steigt. Ist dieses bekannt, so lässt sich das System sofort auf einen bestimmten Typus zurückführen. Es sind in folgendem für die Legierungen b_2 die Typen in den Figuren gewählt, die mir die wahrscheinlichsten zu sein scheinen, dabei ist aber stets angegeben, welcher Typus sonst noch in Frage käme.

Die Fig. 15 zeigt das Verhalten der Legierungen 27) $\frac{FeCu}{Mn}$ und bezieht sich auf den Typus IIIa$_2$; in Frage käme möglicherweise auch Typus IV$_3$ mit höchster Schmelztemperatur des Metalles, das in der Figur links steht (*Fe*).

Dem Typus $IIIa_4$ gehört vielleicht das System 23) $\frac{CoCu}{?\,Mn}$ an. In Frage käme sonst System IV_4.

Zum Typus IV sind die übrigen Legierungen gerechnet, und zwar zu IV_1 (Fig. 17) die Systeme 43) $\frac{PtAg}{Au}$ und 16) $\frac{CoCu}{Ni}$, in Frage käme sonst $IIIb_1$.

Bei 16) *CoCuNi* erleiden die festen Legierungen Veränderungen, die auf die beiden Formen von *Co* und *Ni* zurückzuführen sind.

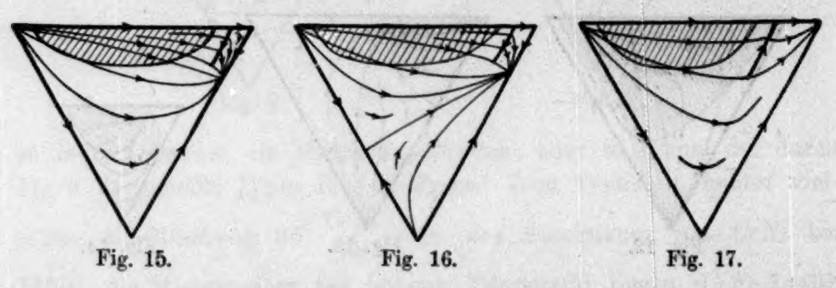


Fig. 15. Fig. 16. Fig. 17.

Zum Typus IV_2 (Fig. 18) sind die folgenden Systeme gerechnet:

4) $\frac{FeCu}{Pt}$, 17) $\frac{FeCu}{Ni}$ und 3) $\frac{CoCu}{?\,Pt}$;

10) $\frac{CoCu}{?\,Pd}$, 11) $\frac{FeCu}{?\,Pd}$, 37) $\frac{PtAg}{?\,Pd}$, 73) $\frac{FeAu}{?\,Pd}$.

Ihr Verhalten könnte auch auf Typus $IIIb_1$ zurückzuführen sein.

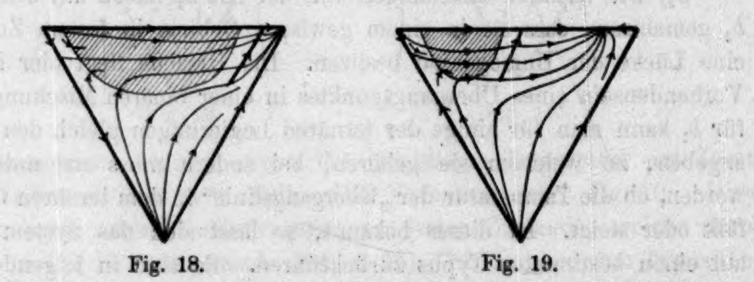


Fig. 18. Fig. 19.

Das Verhalten von 68) $\frac{FeAu}{Pt}$ ist diesen ähnlich. Es wird noch durch das Minimum der *FeAu*-Legierungen kompliziert. Es ist dargestellt durch Fig. 19). In den festen Legierungen finden mehrfach noch Umwandlungen statt: *FePt*, *FeNi*, und die auf die Polymorphie einiger Metalle zurückzuführenden Veränderungen.

c) Von der Gruppe *c* sind keine Systeme bekannt, bei denen alle drei binären Mischungen untersucht wurden. Es sind folgende An-

nahmen gemacht: Nach Typus Va_4 verhalten sich die Legierungen 31) $\frac{CuCr}{Mn?}$ und 32) $\frac{Au?\,Cu}{Mn}$ (Fig. 20). Nach VIb_4 (Fig. 21 oder 22) verhalten sich 6) $\frac{CuCr}{Pt?}$, 13) $\frac{CuCr}{Pd?}$, 44) $\frac{AgNi}{Pd?}$, 47) $\frac{AgMn}{Pd?}$. Ist aber die Schmelztemperatur des Eutektikums tiefer als die des Minimums, so kommt Typus Va_9 oder Va_{10} in Frage.

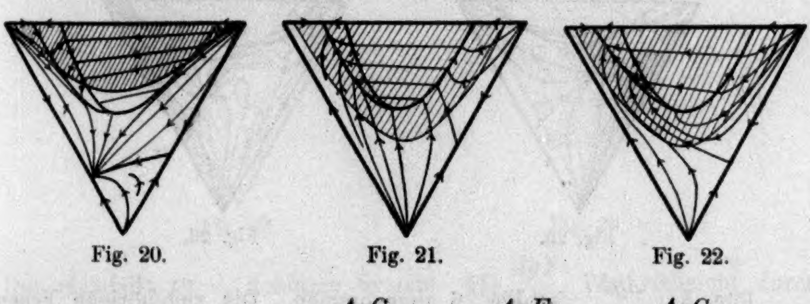


Fig. 20. Fig. 21. Fig. 22.

Für die Systeme 45) $\frac{AgCo}{Pd?}$, 46) $\frac{AgFe}{Pd?}$, 48) $\frac{AgCr}{Pd?}$ kommt auch Typus VIII in Frage.

d) Kommen in mehr als einem der binären Systeme Lücken vor, so ist die vorherige Entscheidung, zu welchen Typen man die verschiedenen Mischungen zu rechnen hat, vielfach noch schwierig.

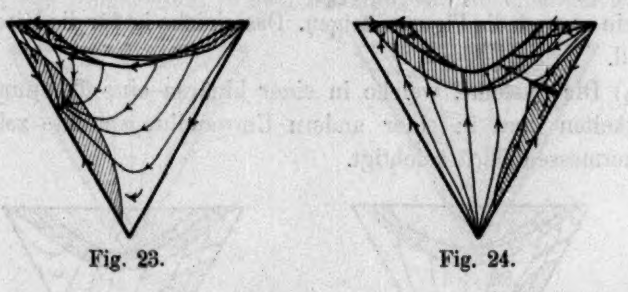
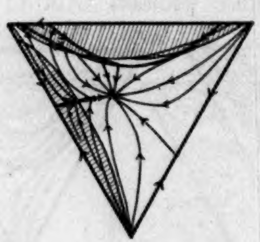


Fig. 23. Fig. 24.

*d*₁) Fig. 23 zeigt die Annahme, die für 21) $\frac{AgNi}{Cu}$ gemacht wurde. In bezug auf die Mischungslücke in flüssigem Zustande hat man Typus Va_2, in bezug auf das Eutektikum Typus IIb_2.

Fig. 24 bezieht sich auf 19) $\frac{CuCr}{Ni}$. Man hat die Typen VIb_4 für die Mischungslücke, und Ia_2 für das Eutektikum. Für die folgenden Mischungen ist ein ternäres Minimum angenommen, doch ist dieses nicht unbedingt nötig.

Fig. 25 bezieht sich auf 33) $\frac{AgMn}{Cu}$. Die angenommenen Typen sind Va_6 und Ia_6, nimmt man statt letzterm IIb_3, so kann das ternäre Minimum fortfallen. Ähnlich verhalten sich vielleicht 78) $\frac{Au\,?\,Mn}{Ni}$, 81) $\frac{Au\,?\,Mn}{?\,Co}$, 82) $\frac{Au\,?\,Cr}{?\,Co}$.



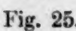


Fig. 25.

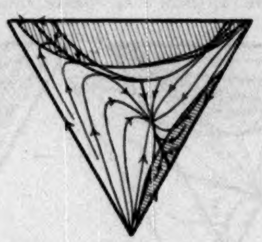


Fig. 26.

Für 54) $\frac{AgNi}{Au}$ ist Fig. 26 angenommen. Die zugehörigen Typen sind Vb_4 und Ia_3. Wird statt Vb_4 ein Typus VI genommen, so kann auch hier das ternäre Minimum fortfallen. Ähnlich verhält sich vielleicht 58) $\frac{AgCo}{Au\,?}$. Wie schon früher erwähnt, findet eine gegenseitige Störung durch die Unregelmässigkeiten der beiden binären Systeme nicht statt, wie es auch die Figuren zeigen. Das gleiche ist für die Mischungen d_2 der Fall.

d_2) Die Systeme, welche in einer binären eine Trennung in zwei Flüssigkeiten und in einer andern Umwandlungspunkte zeigen, sind folgendermassen berücksichtigt.

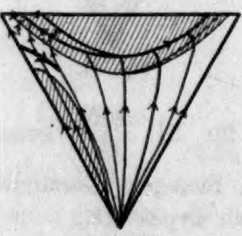


Fig. 27.

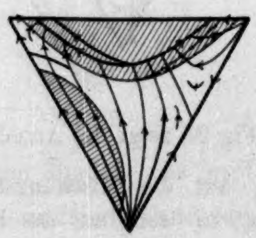
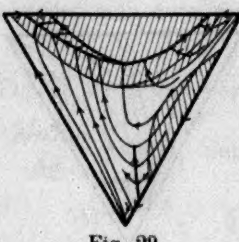


Fig. 28.

Das System 83) $\frac{Au\,?\,Mn}{Fe}$ ist vermutlich der Fig. 27 entsprechend.

Die Legierungen 40) $\frac{AgFe}{Pt}$, 28) $\frac{CuCr}{Fe}$, 24) $\frac{CuCr}{Co}$ seien durch

Fig. 28 dargestellt. Bei 28) und 24) zeigt sich in den erstarrten Mischungen eine Trennung in zwei Bestandteile, was auf *CrFe*, bzw. *CrCo* zurückzuführen ist. Ähnlich verhalten sich vielleicht 38) $\frac{AgNi}{Pt?}$, 39) $\frac{AgCo}{Pt?}$, 41) $\frac{AgMn}{Pt?}$, 42) $\frac{AgCr}{Pt?}$, 84) $\frac{Au?\,Cr}{Pt}$. Bei 39) und 42) ist die Mischungslücke in flüssigem Zustande jedenfalls sehr gross.



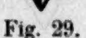


Fig. 29.

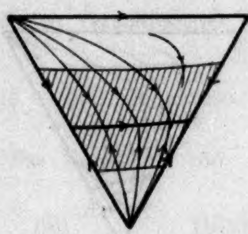


Fig. 30.

Das ebenfalls zu d_2 gehörige System 61) $\frac{AgFe}{Au}$ ist vielleicht durch Fig. 29 dargestellt. Zwischen *AuFe* ist ein Minimum und ein Übergangspunkt enthalten.

e) Es finden sich zwei Eutektika (e_1), oder zwei Umwandlungen (e_2), oder ein Eutektikum und eine Umwandlung (e_3) in zweien der binären Systeme. Für diesen Fall ist es möglich, dass die beiden Störungen der Homogenität in dem ternären Gebiete einander gar nicht

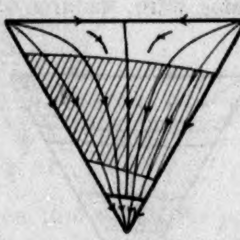


Fig. 31.

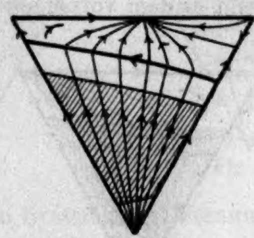


Fig. 32.

beeinflussen, man hat alsdann die in den vorhergehenden Untersuchungen erörterten Typen einfach zu übertragen. Die folgenden Figuren beziehen sich aber stets auf die Annahme, dass die beiden Lücken, die durch die binären Systeme bedingt sind, ineinander übergehen. Die gemachten Annahmen für bestimmte Systeme sind also hier, noch mehr als vorher, nur mögliche. Inwiefern sie zutreffen, kann nur eine spezielle Untersuchung unterscheiden. Diese Systeme, besonders e_3, gehören daher mit zu den interessantesten.

e_1) Zu e_1 kann das System 76) $\frac{CoNi}{?\,Au}$ gehören. Die Fig. 30 stellt das Verhalten dar, welches diese Mischung zeigen kann.

e_2) Zu e_2 gehören die Legierungen 22) $\frac{CoFe}{Cu}$, 29) $\frac{CuAu}{Fe}$. Die Figg. 31 und 32 zeigen, welches Zustandsdiagramm sich ergeben kann. Das schraffierte Gebiet zeigt in diesen Figuren, dass in dem ternären

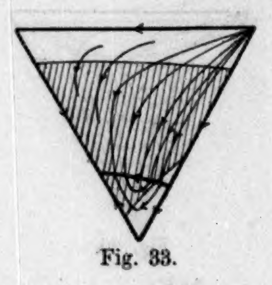


Fig. 33.

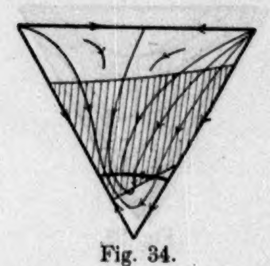


Fig. 34.

Gebiet kein kontinuierlicher Übergang besteht, sondern ein Zerfall in zwei Gebiete eingetreten ist.

e_3) Das Verhalten, wie es die Legierungen 8) $\frac{CuPt}{Ag}$ und 77) $\frac{NiFe}{Au}$ zeigen können, wird durch die Figg. 33 und 34 dargestellt. Der Fig. 34 kann auch 80) $\frac{CoFe}{?\,Au}$ entsprechen. Das Verhalten von 25) $\frac{AuCu}{?\,Co}$ müsste, wenn es dem vorhergehenden analog wäre, dadurch abweichen,

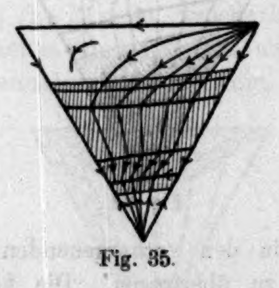


Fig. 35.

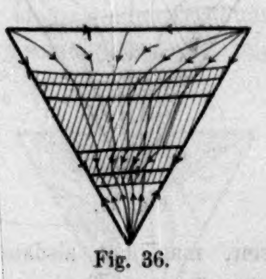


Fig. 36.

dass der höchste Schmelzpunkt unten zu liegen kommt (*Co*). Wie die Figuren zeigen, liegt das Gebiet, in welchem keine vollständige Homogenität herrscht, teilweise nur auf einer Seite der Kurve, welche den Übergangspunkt mit dem Eutektikum verbindet. Das Verhalten ist früher genügend erörtert. Es finden auch Umwandlungen im festen Zustande bei einigen der Legierungen statt.

f) Besitzen zwei der binären Mischungen eine Trennung in zwei Flüssigkeiten, und findet ein Übergang in dem ternären Systeme statt, so dass also nicht nur eine Lücke im festen Zustande, sondern auch eine solche im flüssigen besteht, so hat man für die Systeme dieser Art das durch die Figg. 35 und 36 dargestellte Verhalten. Hat man bestimmte Mischungen, die man zusammenschmelzen will, so trennen sie sich bereits in flüssigem Zustande in zwei Schichten. Nach dem Erstarren besitzt man zwei feste Mischungen verschiedener Zusammensetzung.

Die Fig. 35 zeigt das Verhalten, wie es möglicherweise 50) $\frac{NiCo}{Ag}$ und 59) $\frac{MnFe}{Ag}$ zeigen, und Fig. 36 das Verhalten von 51) $\frac{NiFe}{Ag}$, 52) $\frac{NiMn}{Ag}$, 55) $\frac{CoFe}{Ag}$, 57) $\frac{CoCr}{Ag}$, 60) $\frac{FeCr}{Ag}$. Hierbei zeigen einige Legierungen auch noch Umwandlungen im festen Zustande. Ähnlich verhalten sich vielleicht:

34) $\frac{Cr\,?\,Au}{Ag}$, 56) $\frac{Co\,?\,Mn}{Ag}$, 62) $\frac{AgAu}{Mn\,?}$, 64) $\frac{AgAu}{Cr\,?}$, 85) $\frac{Mn\,?\,Cr}{?\,Au\,?}$.

g) Noch komplizierter als in den vorhergehenden Gruppen kann das Verhalten der Legierungen der Gruppe *g* sein. In den binären

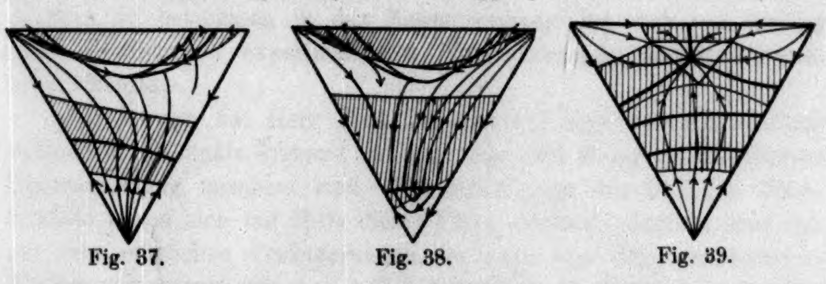


Fig. 37. Fig. 38. Fig. 39.

Mischungen findet sich für g_1 in einem Systeme eine Trennung in zwei Flüssigkeiten, die beiden andern bilden Eutektika. Ein solches Verhalten zeigt vielleicht 79) $\frac{Au\,?\,Cr}{Ni}$. Bei einem Übergang der beiden Eutektika kann Fig. 37 das Verhalten schematisch darstellen.

Bei g_2 hat man in einer der binären Mischungen eine Trennung in zwei Flüssigkeitsschichten, in einer andern ein Eutektikum und in der dritten einen Übergangspunkt. Es gehören hierzu die Systeme 26) $\frac{AgCo}{Cu}$ und 30) $\frac{AgFe}{Cu}$. Ihr Verhalten ist vielleicht durch Fig. 38 darstellbar.

h) Zur Gruppe *h* gehören die beiden Systeme 35) $\frac{CuAg}{Cr}$ und 53) $\frac{CrNi}{Ag}$. Man hat ein Eutektikum und zwei Bildungen zweier Flüssigkeitsschichten in den binären Systemen. Für 35) *CuAgCr* kommt möglicherweise das durch Fig. 39 dargestellte Verhalten in Betracht. Es ist möglich, dass die drei binären eutektischen Mischungen (für die Systeme *CuCr* und *AgCr* bestehen vermutlich auch solche) zu einem ternären Eutektikum Veranlassung geben, wie dieses in der Figur dargestellt ist, die Zusammensetzung desselben wäre durch die Mischungen der drei Eckpunkte des kleinern, nicht schraffiert dargestellten Dreieckes gegeben. Für 53) *CrNiAg* wäre ein solches Eutektikum nur denkbar, wenn ein Übergang der beiden binären Systeme mit zwei Flüssigkeitsschichten in dem ternären Systeme nicht stattfindet.

Hannover, Königl. Techn. Hochschule.

Flüssige Mischkristalle in binären Systemen.

Von

Ada Prins.

(Mit 25 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 24. 4. 09.)

Einleitung.

Schon De Kock[1]) hat eine Übersicht der Haupttypen gegeben, welche man bei Mischung flüssiger Kristalle untereinander oder mit andern Stoffen erwarten kann. Die Entdeckung der metastabilen, anisotrop-flüssigen Phasen von Lehmann[2]) hat das Interesse an der Frage nach der Homogenität der flüssigen Kristalle sehr erhöht. Auf Anregung von Herrn Prof. Dr. Bakhuis Roozeboom habe ich die Untersuchung mehrerer binärer Systeme unternommen; daneben ergänzte ich die Übersicht der Haupttypen mit dem Zwecke, einen schärfern Einblick zu bekommen in den Zusammenhang der auch von anderer Seite erschienenen experimentellen Untersuchungen und der Mischkristalltheorie.

Vor kurzem hat Herr Prof. Dr. Smits[3]) eine P-T-X-Raumfigur aufgestellt für binäre Systeme, die in festem oder flüssig-kristallinischem Zustande völlig mischbar sind. Die Haupttypen der flüssigen Mischkristalle lassen sich mit Hilfe dieser Figur ableiten; ebenfalls lässt sich aus den möglichen Veränderungen der Lage von den verschiedenen Flächen voraussagen, welche der T-X-Diagramme für flüssig-kristallinische Stoffe am wahrscheinlichsten auftreten werden. In dem theoretischen Teile dieser Abhandlung habe ich deshalb jetzt, was ich am Anfange nicht tat, diese Raumfigur bei der Ableitung der T-X-Figuren benutzt. Bei der P-T-X-Raumfigur (siehe die Fig. 4 in der Abhandlung von Prof. Smits) sehen wir, dass drei zweiblätterige Flächen, welche grosse Ähnlichkeit in der Form zeigen, sich schneiden, nämlich das Gas-Flüssigkeitsblatt, das Gas-Mischkristallblatt und das Flüssigkeits-Misch-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **48**, 129 (1904).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **56**, 750 (1906).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 464 (1909).

kristallblatt. Die zwei letztern sind an der bekannten Raumfigur von Bakhuis Roozeboom zugefügt.

In der Figur stellt $O_A J$ die Dampflinie für festes A dar, $O_B K$ diejenige für festes B.

$S_A O_A$ stellt die Dampfdrucke dar von flüssig-kristallinischem A und $S_B O_B$ diejenige von flüssig-kristallinischem B.

S_A ist der Tripelpunkt für flüssig-kristallinisch, flüssig und gasförmig $F + L + G$ von A. S_B der Tripelpunkt $F + L + G$ von B.

$S_A K_A$ und $S_B K_B$ sind die Dampfspannungslinien der isotropen Flüssigkeiten; sie hören in den kritischen Punkten auf.

$S_A S_A'$ ist die Schmelzkurve von A, $S_B S_B'$ ist diejenige von B.

$S_A g S_B f S_A$ stellt einen Dreiphasenstreifen dar, worin $S_A g S_B$ die Dampflinie, $S_A l S_B$ die Flüssigkeitslinie und $S_A f S_B$ die Mischkristalllinie ist.

Auf dem Zweiphasenstreifen $S_A g S_B l S_A$ liegen die Dampf- und Flüssigkeitsphasen, welche mit den Mischkristallen im Gleichgewichte sind, und auf dem Streifen $S_A l S_B f S_A$ befinden sich die Flüssigkeits- und Mischkristallphasen, welche mit dem Dampfe koexistieren können. Auf dem Streifen $S_A l S_B f S_A$ ruht die zweiblätterige Fläche für Mischkristalle und Flüssigkeit.

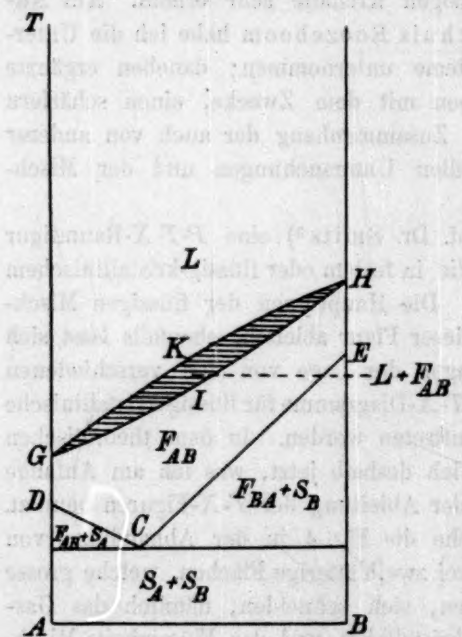


Fig. 1.

Wenn man die Raumfigur schneidet durch eine Fläche von konstantem Drucke, so bekommt man, wenn dieser genügend hoch genommen ist, die einfachst mögliche T-X-Figur für flüssige Kristalle. Sie wird in Fig. 1 angegeben. Das Entstehungsgebiet der flüssigen Mischkristalle liegt intakt. Oberhalb der Linie GKH ist homogene Flüssigkeit. D ist der Umwandlungspunkt, G der Schmelzpunkt von A. E und H sind die analogen Punkte für B. Bei Temperaturerniedrigung fängt auf der Linie GKH die Ausscheidung der flüssigen Mischkristalle F_{AB} an. $GKHJG$ stellt das Koexistenzgebiet der isotropen Flüssigkeit und der flüssigen Mischkristalle dar. $GJHECDG$ ist das

Gebiet der flüssigen Mischkristalle. Auf der Linie EC fängt die Ausscheidung des festen B; auf DC diejenige des festen A an. Unterhalb der Temperatur C ist die ganze Menge ein festes Konglomerat von Kristallen A und B.

Die Linien GH können auch ein Maximum oder Minimum zeigen. Die Systeme p-Azoxyanisol + p-Methoxyzimtsäure, p-Azoxyphenetol + p-Methoxyzimtsäure und p-Azoxyphenetol + Cholesterylbenzoat sind Beispiele von Schmelzkurven mit einem Minimum.

Das erste System wurde von De Kock studiert, während ich die zwei letztern untersuchte. Zudem zeigte sich aus meinen experimentellen Untersuchungen, dass die Systeme p-Azoxyanisol + p-Azoxyphenetol und p-Azoxyphenetol + Cholesterylpropionat die ersten Beispiele sind von einer Schmelzkurve ohne Minimum oder Maximum.

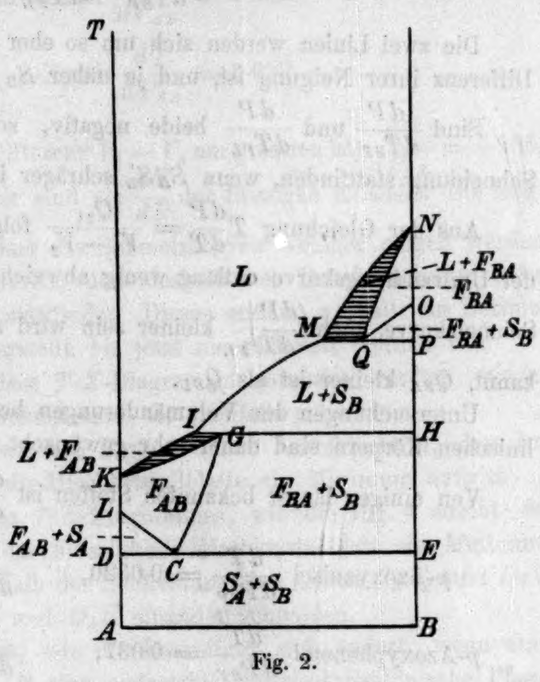


Fig. 2.

Wenn in der Raumfigur die Linie $S_B S'_B$ die Linie $O_B V$ schneidet, wird der T-X-Schnitt die Gestalt haben, wie in der Fig. 2 angegeben ist.

Die flüssigen Mischkristalle F_{BA} kommen mit festem B in Berührung. Das übrige folgt aus der Figur.

Damit in der Raumfigur $S_B S'_B$ die Linie $O_B V$ schneidet, muss eine der zwei folgenden Bedingungen (1) oder (2) realisiert werden:

$$\frac{dP}{dT_{FL}} \text{ ist negativ; } \quad \frac{dP}{dT_{SF}} \text{ ist positiv}^{1)}. \qquad (1)$$

Bei den flüssigen Kristallen wird in diesem Falle bei Erhöhung des Druckes die Schmelztemperatur abnehmen.

[1]) Es wird abgesehen von der Möglichkeit, dass $\frac{dP}{dT}$ auf einer der Kurven das Zeichen ändert.

Die Linien $S_B S'_B$ und $O_B V$ gehen in entgegengesetzter Richtung und werden sich bei einem bestimmten Drucke schneiden.

$$\left.\begin{array}{l}\frac{dP}{dT_{FL}} \text{ ist positiv und } \frac{dP}{dT_{SF}} \text{ ist positiv,} \\ \text{aber } \frac{dP}{dT_{SF}} < \frac{dP}{dT_{FL}}.\end{array}\right\} \quad (2)$$

Die zwei Linien werden sich um so eher schneiden, je grösser die Differenz ihrer Neigung ist, und je näher S_B bei O_B liegt.

Sind $\frac{dP}{dT_{SF}}$ und $\frac{dP}{dT_{FL}}$ beide negativ, so wird umgekehrt eine Schneidung stattfinden, wenn $S_B S'_B$ schräger ist als $O_B V$.

Aus der Gleichung $T\frac{dP}{dT} = \frac{Q_{21}}{V_1 - V_2}$ folgt, dass, wenn $V_1 - V_2$ der Umwandlungskurve entlang wenig abweicht von $V_1 - V_2$ längs der Schmelzkurve, auch $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{FL}$ kleiner sein wird als $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{SL}$, da, wie bekannt, Q_{FL} kleiner ist als Q_{SL}.

Untersuchungen der Volumänderungen bei mehrern flüssig-kristallinischen Körpern sind daher sehr gewünscht.

Von einigen längst bekannten Stoffen ist $\frac{dT}{dP}$ bekannt. Z. B.:

p-Azoxyanisol $\frac{dT}{dP_{SF}} = 0{\cdot}0320, \quad \frac{dT}{dP_{FL}} = 0{\cdot}046,$

p-Azoxyphenetol $\frac{dT}{dP_{SF}} = 0{\cdot}037, \quad \frac{dT}{dP_{FL}} = 0{\cdot}0476,$

Cholesterylbenzoat $\frac{dT}{dP_{FL}} = 0{\cdot}0760.$

Die Werte für $\frac{dT}{dP}$ bei der Umwandlung $F \rightarrow L$ sind also grösser als diejenigen bei der Umwandlung $S \rightarrow F$. Hieraus folgt, dass für diese wenigen bekannten Fälle die Werte $\frac{dP}{dT_{FL}}$ kleiner sind, also die Schmelzkurve der flüssigen Kristalle weniger steil geht als die Umwandlungskurve. Aus diesen wenigen Beispielen darf man jedoch keinen allgemeinen Schluss ziehen.

Wenn man in Tammanns „Kristallisieren und Schmelzen" einige $\frac{dT}{dP}$ Werte aufsucht, so findet man:

$$\text{Benzophenon} \quad \frac{dT}{dP_{SL}} = 0{\cdot}027,$$

$$\text{Diphenylamin} \quad \frac{dT}{dP_{SL}} = 0{\cdot}024,$$

$$\text{Nitrobenzol} \quad \frac{dT}{dP_{SL}} = 0{\cdot}022,$$

$$p\text{-Xylol} \quad \frac{dT}{dP_{SL}} = 0{\cdot}032.$$

Naphtalin (wo die Differenz $V_1 - V_2$ am grössten ist) $\frac{dT}{dP_{SL}} = 0{\cdot}035$, welche Werte alle kleiner sind als $\frac{dT}{dP}$ der flüssigen Kristalle. Die Möglichkeit ist also gross, dass die Schmelzkurven weniger neigen werden als die Umwandlungskurven, und deshalb bei Druckerhöhung keine Schneidung der Linien stattfindet. Dieses erklärt, weshalb ein Beispiel des Typus, wie Fig. 2 darstellt, bis jetzt nie realisiert worden ist.

Die Möglichkeit, dass *T-X*-Diagramme gefunden werden, wie in die Figg. 3 und 4 gezeichnet sind, ist ebenfalls sehr klein.

Der Unterschied zwischen Figg. 3 und 2 besteht darin, dass im ersten Fall im Flüssigkeits-Mischkristallblatte ein Minimum auftritt.

Das Auftreten eines *T-X*-Diagrammes, wie die Fig. 4 angibt, ist daran gebunden, dass das Flüssigkeits-Mischkristallblatt ein Minimum besitzt, und dass ausserhalb der Schneidung der Linien $S_B S_B'$ und $O_B V$ auch die Kurven $S_A S_A'$ und $O_A U$ einander schneiden.

Betrachten wir jetzt, wie die Raumfigur sich ändert, wenn eine der Komponenten, z. B. B eine metastabile flüssig-kristallinische Phase hat, und der andere eine stabile Modifikation, dann sehen wir, dass S_B bei niedriger Temperatur als O_B liegt. Da die Schmelzkurve sich höchstwahrscheinlich weniger neigen wird als die Umwandlungskurve, wird $S_B S_B'$ die Linie $O_B V$ bei einem bestimmten Drucke schneiden. Nimmt man einen Schnitt bei konstantem Drucke, welcher niedriger ist als der Druck des Schnittpunktes der beiden Linien, so werden die flüssigen Kristalle auf der B-Seite metastabil sein. Bei irgend einem Drucke, grösser als derjenige des Schnittpunktes, wird B eine stabile, flüssig-kristallinische Phase besitzen.

Sind die beiden Komponenten metastabil, so wird sich dasselbe auf der A-Seite zeigen.

Die Figg. 5 und 6 geben *T-X*-Schnitte bei einem Drucke unterhalb des Schnittpunktes.

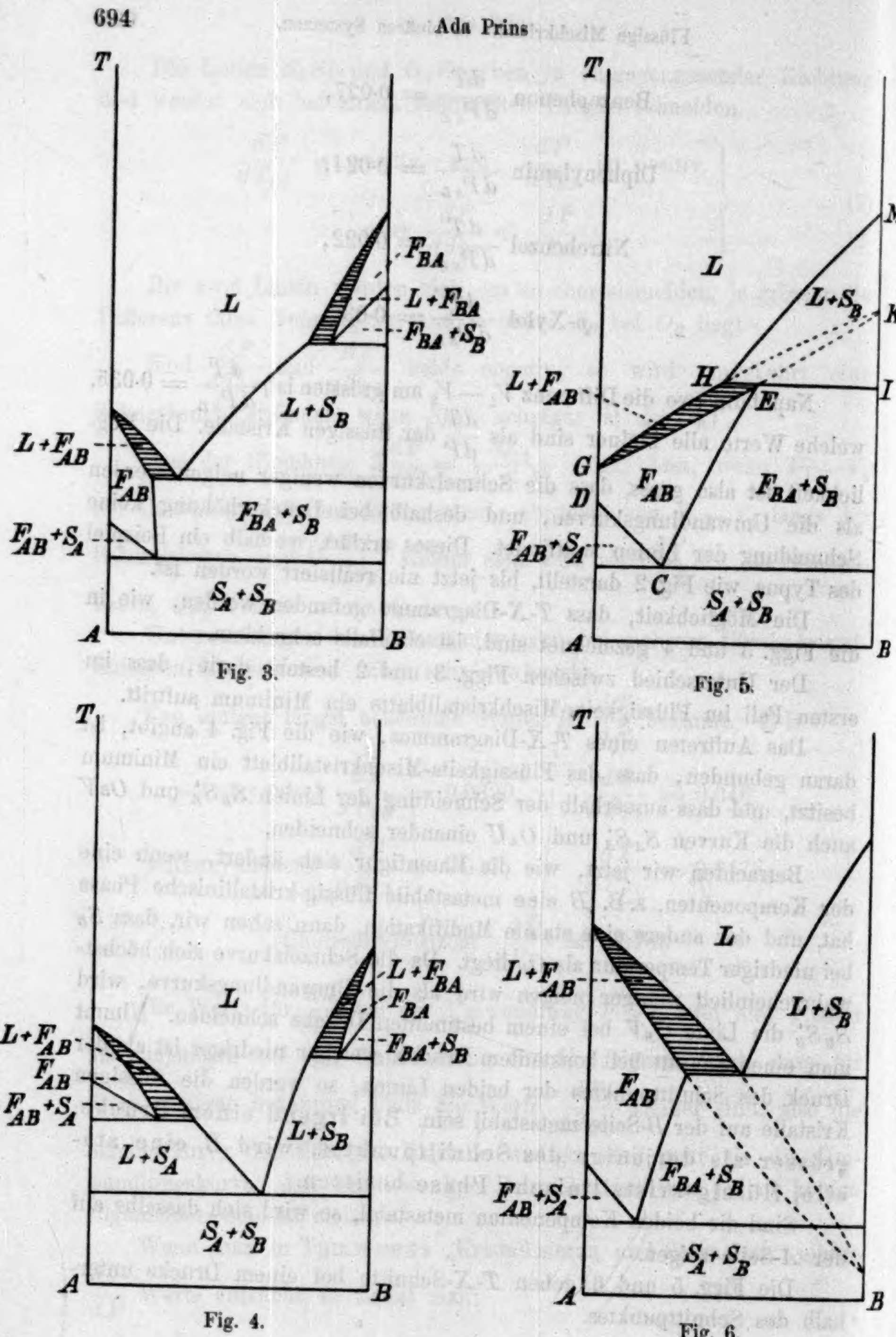


Fig. 3.

Fig. 5.

Fig. 4.

Fig. 6.

In der Fig. 5 ist D der stabile Umwandlungspunkt, und G der Schmelzpunkt der Komponente A. Die festen Kristalle von B schmelzen bei der Temperatur M. K ist ein metastabiler Schmelzpunkt, nämlich der Punkt, wo die metastabilen flüssigen Kristalle von B sich in die isotrope Flüssigkeit umwandeln. Diese metastabilen Kristalle werden durch Hinzufügung von A stabilisiert, so dass das metastabile Koexistenzgebiet KHE als stabiles Gebiet HEG fortgesetzt wird.

Die Fig. 6 zeigt grosse Ähnlichkeit mit der Fig. 7. Fig. 7 stellt den Fall dar, dass eine der Komponenten absolut keine flüssigen Kristalle besitzt. Der Unterschied zwischen beiden besteht also darin, dass in Fig. 6, wo die Komponente B wirklich eine metastabile, flüssig-kristallinische Phase besitzt, das Koexistenzgebiet der isotropen und anisotropen Flüssigkeit kontinuierlich weiter geht bis zu dem metastabilen Schmelzpunkt $F_B \rightarrow L$ der Komponente B.

Wenn im festen Zustande ebenfalls Mischkristalle auftreten, so ändert sich die Raumfigur. Es würde zu weit führen, alle möglichen Fälle, welche dann auftreten können, hier anzugeben, darum sei nur der T-X-Schnitt eines Typus gezeichnet, welchen ich bei meinen experimentellen Untersuchungen fand. (Siehe Fig. 8.)

Wir erhalten hier aus der Schmelze eine Reihe isodimorpher Kristalle. Aus der isotropen Flüssigkeit scheiden sich auf der A-Seite α-Mischkristalle, auf der B-Seite β-Mischkristalle aus. Die isodimorphen Mischkristalle wandeln sich in eine kontinuierliche Reihe β-Mischkristalle um.

Man wird im allgemeinen die nämlichen Typen erwarten können, welche bei Systemen mit zweierlei Kristallmodifikationen im festen Zustande auftreten[1]).

Betrachten wir jetzt den Fall, dass A und B, jeder für sich, zwei stabile, flüssig-kristallinische Phasen besitzen, so muss die Raumfigur in der Art ausgebreitet werden, dass noch eine zweiblätterige Fläche zugefügt wird, so dass wir ein Mischkristallblatt für die erste und für die zweite Modifikation bekommen. Jede Komponente hat also drei Tripelpunkte, den ersten für $S + F_{II} + G$, den zweiten für $F_{II} + F_I + G$, und den dritten für $F_I + L + G$.

In dem Falle, dass eine der flüssig-kristallinischen Phasen oder beide metastabil sind, wird einer der zwei oder die beiden letzten Tripelpunkte bei niedriger Temperatur als der Tripelpunkt $S + F_{II} + G$ liegen.

[1]) Bakhuis Roozeboom, Zeitschr. f. physik. Chemie 30, 385 (1899).

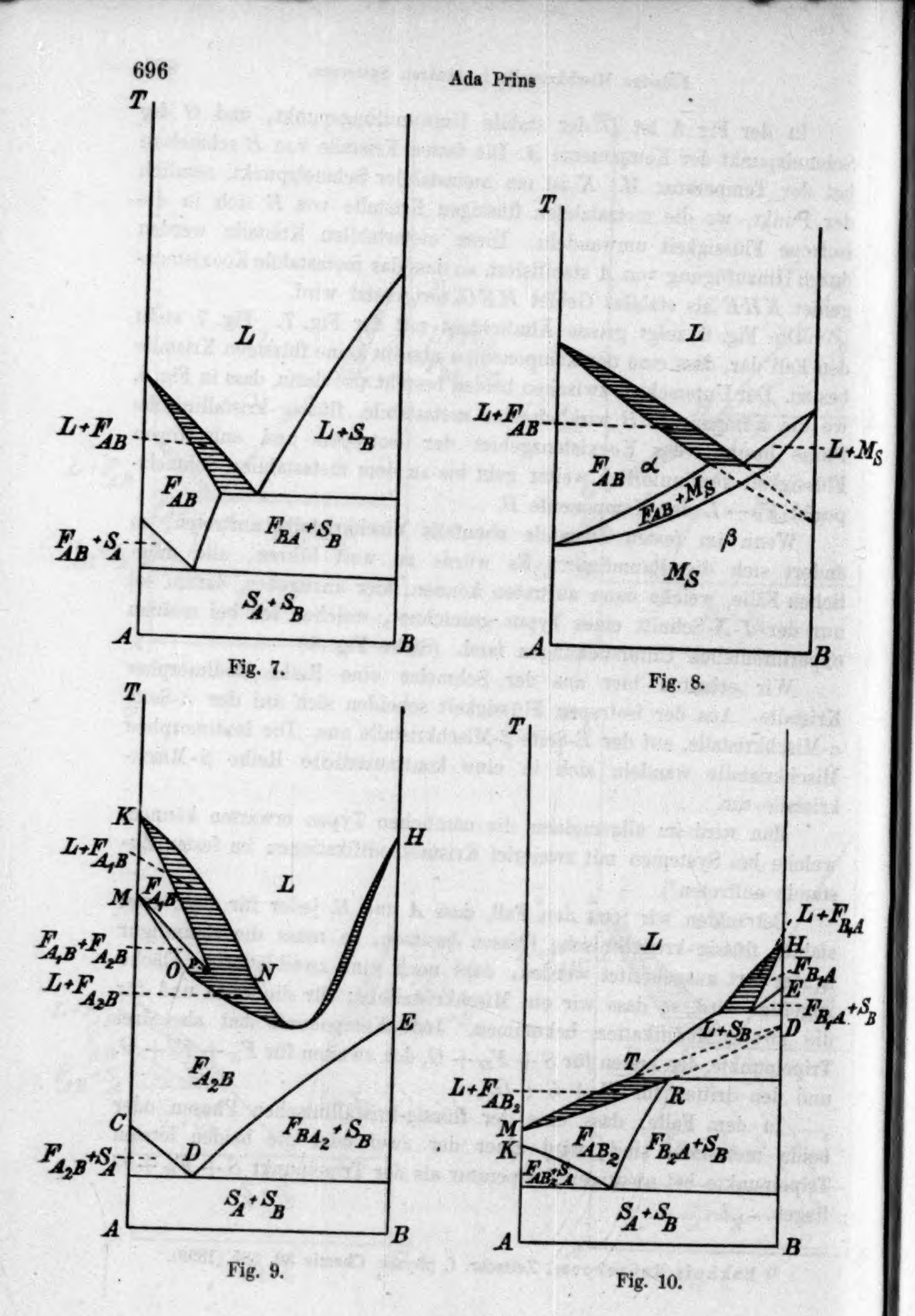


Fig. 7.

Fig. 8.

Fig. 9.

Fig. 10.

Besitzt die Komponente A zwei flüssig-kristallinische Modifikationen, entweder stabil oder metastabil, und hat die Komponente B nur eine, so wird das Flüssigkeits-Mischkristallblatt, welches bei der höchsten Temperatur liegt, an der A-Seite anfangend, sich derartig ausdehnen, dass es das zweite Blatt schneidet.

Einen T-X-Schnitt bei konstantem Drucke werden z. B. Figg. 9 und 10 geben.

Aus Fig. 9 ist ersichtlich, dass C den Umwandlungspunkt $S \rightarrow F_{A_2}$, und M den Umwandlungspunkt $F_{A_2} \rightarrow F_{A_1}$ der Komponente A darstellt. K ist der Schmelzpunkt $F_{A_1} \rightarrow L$. Auf der B-Seite ist E der Umwandlungspunkt $S \rightarrow F_B$ und H der Schmelzpunkt $F_B \rightarrow L$. Die Linie OPN ist eine Dreiphasentemperaturlinie, auf welcher bei Wärmezufuhr die Umwandlung $L + F_{A_2B} \rightarrow F_{A_1B}$ stattfindet.

Fig. 10 stellt den Fall dar, dass die eine Komponente eine stabile und eine metastabile flüssig-kristallinische und die andere eine stabile Modifikation besitzt. K ist der stabile Umwandlungs-, und M der stabile Schmelzpunkt der Komponente A. Auf der B-Seite ist E der stabile Umwandlungspunkt $S \rightarrow F_{A_1}$, H der Schmelzpunkt $F_{A_1} \rightarrow L$. D ist der metastabile Schmelzpunkt $F_{A_2} \rightarrow L$.

Durch Hinzusezzung von A werden die metastabilen flüssigen Kristalle der zweiten Modifikation stabilisiert, sobald der Gehalt an A bis R gestiegen ist.

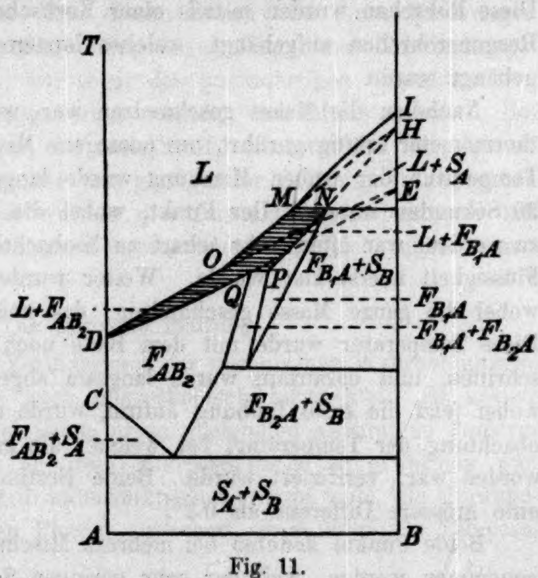


Fig. 11.

Sind die beiden flüssig—kristallinischen Modifikationen der einen Komponente metastabil, aber wohl enantiotrop in Beziehung zueinander, und hat die andere eine stabile Modifikation, so kann man einen T-X-Schnitt bekommen, wie Fig. 11 angibt.

A hat einen stabilen Umwandlungspunkt bei C und einen stabilen Schmelzpunkt bei D. Die Komponente B hat einen stabilen Schmelzpunkt $S_B \rightarrow L$ bei J. H und E sind metastabile Schmelzpunkte der

flüssig-kristallinischen Phasen F_{B_1} und F_{B_2}. $MNOP$ ist der stabile Teil des Koexistenzgebietes $L+F_1$. OQD ist das stabile Koexistenzgebiet $L+F_2$. DO und DQ schneiden sich in der B-Achse im metastabilen Schmelzpunkte E; OM und PN im metastabilen Schmelzpunkte H.

Auf analoge Weise, wie die erwähnten T-X-Figuren, kann man viele andere erhalten, wenn man in der abgeänderten Raumfigur Schnitte bei konstantem Drucke nimmt. Diese Diagramme kann man aber auch aus den oben gezeichneten einfachen T-X-Figuren systematisch ableiten.

Ausführung der Untersuchungen und Apparate.

(Thermische Versuche.)

Die Umwandlungs- und Schmelzpunkte der Mischungen wurden auf folgende Weise bestimmt. Bestimmte Quantitäten der beiden Stoffe, zusammen ungefähr 4 à 500 mg, wurden in kleinen Röhrchen abgewogen. Diese Röhrchen wurden mittels einer Korkscheibe in ein gewöhnliches Reagenzröhrchen aufgehängt, welches letztere in ein Sesamölbad aufgehängt wurde.

Nachdem die Masse geschmolzen war, wurde mit dem Anschützthermometer kräftig gerührt, um homogene Mischung zu bewirken. Die Temperatur der trüben Mischung wurde langsam gesteigert und jede 30 Sekunden notiert. Der Punkt, wobei die trübe Masse anfing klar zu werden, war öfters sehr scharf zu beobachten, da der Oberrand der Flüssigkeit zuerst klar wurde. Weiter wurde die Temperatur notiert, wobei die ganze Masse geschmolzen, das heisst, klar geworden war. Diese Temperatur wurde mit dem Bade noch um einige Grade überschritten, und daraufhin wurde langsam abgekühlt. Die Temperatur, wobei jetzt die erste Trübung auftrat, wurde notiert, wodurch die Beobachtung der Temperatur, bei welcher die ganze Flüssigkeit klar geworden war, verifiziert wurde. Beide Bestimmungen zeigten niemals eine grössere Differenz als 0·3°.

Beide Punkte konnten bei mehrern Mischungen nur optisch wahrgenommen werden, weil der sehr geringen Schmelzwärme wegen ein kalorischer Effekt nicht merkbar, und deshalb in den Erwärmungs- und Abkühlungskurven kein Knick zu konstatieren war. Wo möglich wurden dieselben aber immer bestimmt.

Bei denjenigen Mischungen, wo der Oberrand nicht zuerst klar wurde, konnte ich konstatieren, dass sich an einem Momente ein grüner Flecken in der trüben Schmelze zeigte, welcher sich vergrösserte und

wieder verschwand, sobald die Flüssigkeit vollkommen klar geworden war. In Zusammenhang mit meinen mikroskopischen Wahrnehmungen bin ich zu der Überzeugung gelangt, dass das Auftreten dieser Farbe mit dem Entstehen der klaren Flüssigkeit zusammenhängt.

Die Umwandlungspunkte[1]) der Mischungen konnten meistens genau bestimmt werden durch eine Verzögerung im Thermometergange; beim Abkühlen durch eine Unterkühlung und darauffolgende Temperaturerhöhung.

Beim Studieren der Cholesterinester, welche ich in dem experimentellen Teile besprechen werde, boten sich aber viele Schwierigkeiten dar.

Weil die Umwandlung der drei Phasen ineinander bei vielen dieser Körper fast kontinuierlich stattfindet, die Wärmeeffekte klein sind, und die Umwandlung anisotrop-flüssig → fest stark der Unterkühlung ausgesetzt ist, liess sich erwarten, dass diese Ester sich verschieden von den schon längst bekannten flüssig—kristallinischen Stoffen verhalten würden. Von diesen Estern und ihren Mischungen konnten nur bei Temperaturerhöhung die Anfangs- und Umwandlungspunkte bestimmt werden, was sogar des gummiartigen Charakters und der geringen Umwandlungswärme wegen, viel Mühe kostete. Besonders der Punkt, wo all der feste Stoff verschwunden war, konnte auf diese Weise nicht immer mit genügender Genauigkeit angegeben werden. In diesen Fällen wurden die Umwandlungstemperaturen mit einem Thermoelement aus Eisen-Konstantan bestimmt (siehe meine Dissertation Amsterdam 1908).

Die optische Prüfung.

Zur Ergänzung und Verifizierung der thermischen Wahrnehmungen wurden die Mischungen auch mikroskopisch beobachtet. Es kostete mich ausserordentlich viel Mühe, einen geeigneten Apparat zu konstruieren, worin das Objekt auf dem Mikroskoptische zu erwärmen war. Das Lehmannsche Kristallisationsmikroskop erlaubt wohl, die Umwandlungen der verschiedenen Phasen zu sehen, aber nicht die Temperaturen zu messen.

Es gelang endlich einen Apparat, wie unten angegeben ist, herzustellen (Fig. 12). Derselbe besteht aus einer runden Schachtel mit einem Diameter von 7·4 cm und einer Höhe von 2·9 cm. In dem Boden

---

[1]) Ich mache nochmals darauf aufmerksam, dass ich in Anlehnung an Bakhuis Roozeboom, Die het. Gleichgew. I, 142—154, den Punkt, wo die trübe Phase klar wird, „Schmelzpunkt“, denjenigen aber, wo die feste Phase in die trübe übergeht, „Umwandlungspunkt“ nenne.

befindet sich eine Glasplatte. Die Aussenwand ist ganz mit Asbest umhüllt. In dieser Wand sind zwei Öffnungen, durch welche Nickelinfäden für die elektrische Erwärmung gehen. Diese sind in der Schachtel um einen kupfernen Ring gewunden, welch letzterer einen Durchmesser von 5·5 cm hat und dieselbe Höhe wie die Schachtel.

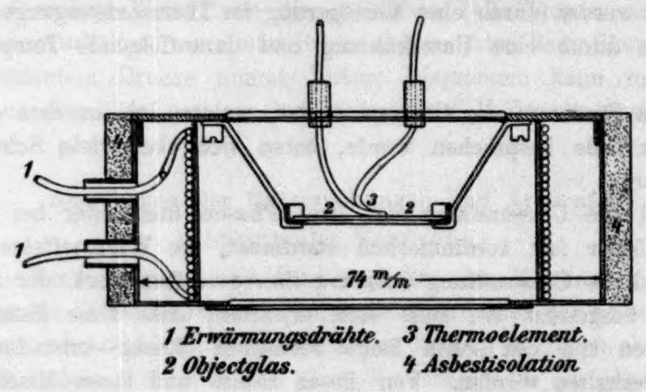


Fig. 12.

Unten am Deckel, worin ebenso wie im Boden eine Glasplatte ist, hängt ein Tischchen, auf welches das Objektglas gelegt wird.

Die Temperatur wird gemessen mit Hilfe eines Thermoelementes aus Eisen-Konstantan, dessen Fäden durch den Deckel gehen. Die Lötstelle des Thermoelementes muss sich immer mitten im Tropfen befinden, weil Luftströmungen zufolge mitten in der Schachtel keine gleichmässige Temperatur herrscht.

Für die ausführliche Beschreibung der Temperaturmessung sei auf meine Dissertation verwiesen. Die Temperaturangabe auf dem Galvanometer war, besonders bei rascher Erwärmung, höher als diejenige, welche mit makroskopischer Beobachtung gefunden wurde. Dieses musste der raschen Temperaturannahme des Thermoelementes zugeschrieben werden und bot, da die elektrische Erwärmung nicht so zu regulieren war, dass die verschiedenen Versuche unter gleichen Bedingungen stattfanden, eine ziemlich grosse Fehlerquelle. Die Temperaturbestimmung war also hauptsächlich nur wertvoll, um die Aufeinanderfolge der verschiedenen Phasen kennen zu lernen. Es war leicht zu konstatieren, ob eine Modifikation sich im stabilen oder metastabilen Zustande befand.

Ein Mangel bei diesem Apparate war der grosse Objektivabstand, welcher ± 1·5 cm betrug, so dass nur mit kleinen Vergrösserungen gearbeitet werden konnte.

Dieser nämliche Mangel haftete auch einem andern Apparate an, welchen Herr Professor Smits ausdachte (Fig. 13). Die Erwärmung geschieht hier mit warmem, schnellströmendem Öl. Das Öl befand sich in einem Reservoir *C*, woraus man es mittels einer Pumpe, welche durch einen elektrischen Motor bewegt wurde, in *a* durch den Apparat pumpte und bei *b* wieder in das Reservoir zurückfliessen liess.

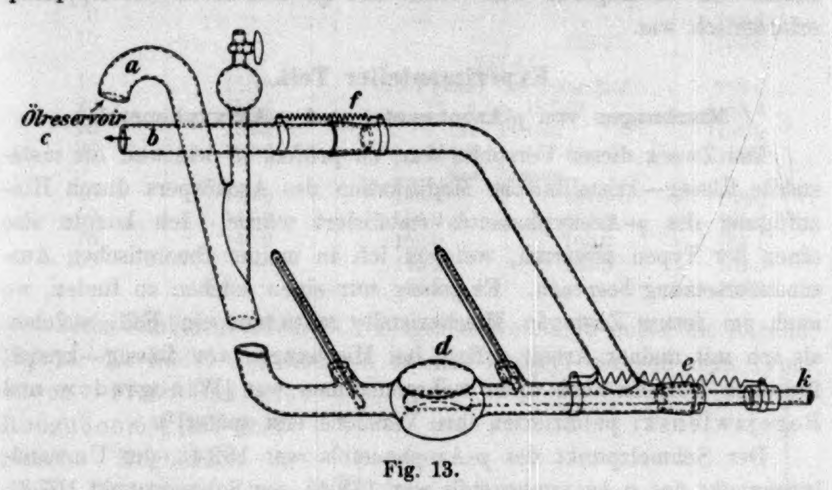


Fig. 13.

Dieser Apparat war verfertigt aus gläsernen Röhren von ± 1 cm Durchmesser. Bei *d* waren zwei parallele, flache Glasplatten mit Kaliwasserglas auf die glattgeschliffenen Öffnungen gekittet; *e* war ein Schleifstück, womit das engere Glasrohr *k*, worein der Stoff gebracht worden war, fest im Ölapparat schloss. Bei *f* befand sich ein Schleifstück Glas-Eisen; letzteres war mit einem Lötrohr verbunden. Mittels Spiralfedern wurden die Schleifstücke gut schliessend aneinander gedrückt. Die gläsernen Röhren wurden mit Asbestfäden dicht umwickelt, was den Wärmeverlust stark herunterdrückte. Vor und hinter dem Objekt befanden sich zwei Anschützthermometer, deren Differenz höchstens 0·4° betrug. Das Röhrchen, welches den Stoff enthielt, wurde zugeschmolzen und ausgezogen, so dass ungefähr parallele Wände erhalten wurden, welche sich während der Versuche recht gut brauchbar zeigten. Als Strömungsflüssigkeit wurde Sesamöl verwendet, welches bei höhern Temperaturen gut durchsichtig gelb blieb. Die Wahrnehmungen fanden mit Kunstlicht statt, da der dicken Ölschicht wegen das hindurchfallende Licht recht intensiv sein musste.

Zur exakten Temperaturmessung war dieser Apparat ausserordent-

lich geeignet, während eine rasche Temperaturänderung besser mit dem vorher beschriebenen Apparate erhalten werden konnte.

Der Mangel, dass nur mit kleinen Vergrösserungen gearbeitet werden konnte, wird nicht leicht zu beseitigen sein, da gerade die Genauigkeit der Temperaturmessung damit zusammenhing, dass das Objekt an allen Seiten von Öl umgeben war, wozu eine gewisse Höhe des Apparates erforderlich war.

Experimenteller Teil.

Mischungen von *p*-Azophenetol und *p*-Azoxyphenetol.

Der Zweck dieser Versuche war, zu prüfen, in wie weit die metastabile flüssig—kristallinische Modifikation des Azokörpers durch Hinzufügung des *p*-Azoxyphenetols stabilisiert würde. Ich konnte also einen der Typen erwarten, welchen ich in meiner theoretischen Auseinandersetzung besprach. Es gelang nur einen solchen zu finden, wo auch im festen Zustande Mischkristalle auftreten, ein Fall, welcher, als ich mit meiner Arbeit anfing, bei Mischungen von flüssig—kristallinischen Körpern noch nicht wahrgenommen war [Winogradow und Bogojawlenski publizierten ihre Versuche erst später][1]).

Der Schmelzpunkt des *p*-Azophenetols war 162·4°, der Umwandlungspunkt des *p*-Azoxyphenetols war 138·4°, der Schmelzpunkt 167·3°.

Die Verzögerung der Umwandlung der gelben Modifikation des *p*-Azophenetols in die rote verursachte mir viel Mühe. Die Umwandlungstemperatur war abhängig vom Abkühlungsgrade und von der Geschwindigkeit der Erwärmung.

Ich versuchte, den Einfluss der Verzögerung festzustellen durch eine Serie Versuche, wobei die Mischungen während einer Nacht in Eis gestellt wurden. Dies geschah, damit Gewissheit bestände, dass beim Anfang der Wahrnehmung nur die gelbe Modifikation vorhanden war.

Bei einer andern Serie von Versuchen hielt ich die Temperatur während einiger Stunden höher als diejenige der Umwandlung der festen Modifikation und niedriger als diejenige der festen in die flüssig—kristallinische und hoffte, dass auf diese Weise die Umwandlung in die roten Kristalle vollständig stattfände.

Beide Versuche gaben leider nicht das gewünschte Resultat. Dieses wurde jedoch erhalten, sobald ich, nachdem die Mischungen zu einer isotropen Flüssigkeit geschmolzen waren, diese nicht unterhalb 100° abkühlte, damit die gelbe Modifikation nicht auftrete.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 433 (1907).

In der Tabelle findet man die Umwandlungs- und Schmelzpunkte durch makroskopische Wahrnehmung der Erwärmungs- und Abkühlungskurven erhalten.

Mol.-% *p*-Azoxyphenetol	Anfangsumwandlungspunkt	Endumwandlungspunkt	Anfangsschmelzpunkt	Endschmelzpunkt
0	—	—	—	162·4°
10	—	—	158·2°	159·8
		157·4°		
15	155·8°	drei Phasen, viel fester Stoff		159·0
20	153·4	157·2 bis 157·8°		{158·6 [1])
25	152·2	drei Phasen		{158·0
30	150·2	157·2 bis 157·4° drei Phasen		159·0
40	140·0	156·4°	157·4°	159·0
50	144·6	154·2	159·4	160·2
75	140·2	152·0	160·0	161·1
100	—	145·2	163·3	164·0
		138·4	—	167·3

Diese Punkte in einem *T-X*-Diagramm vereinigt, geben die folgende Fig. 14. Es findet sich hier ein zweites Beispiel vor von dem Typus, wovon Prof. Bakhuis Roozeboom[2]) die theoretische Möglichkeit in einer Publikation über „Umwandlungen in Mischkristallen" auseinandergesetzt hat. Das erste Beispiel wurde durch Dr. H. E. Boeke[3]) gefunden bei dem System $Na_2WO_4 + Na_2MoO_4$. Durch Hinzufügung vom *p*-Azoxyphenetol wird der Schmelzpunkt des *p*-Azophenetols erniedrigt, während feste Mischkristalle, die β-Kristalle, sich abscheiden. Das nämliche findet mit dem *p*-Azoxyphenetol statt, wo flüssige Mischkristalle, α-Kristalle, gebildet werden.

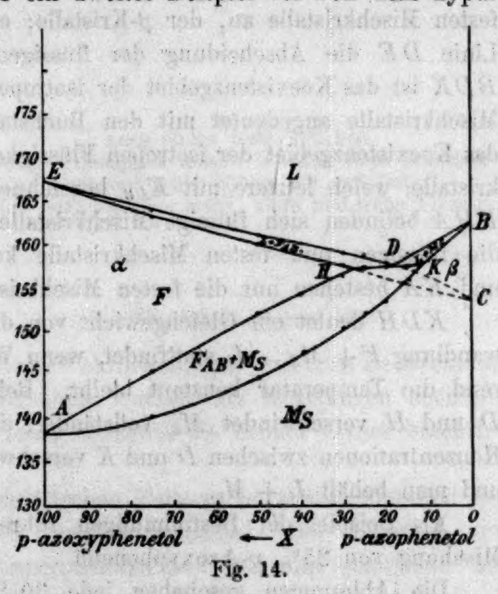


Fig. 14.

[1]) Siehe einige Seiten weiter.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 385 (1899).

[3]) Doktordissertation, Amsterdam 1906.

Die Kristallisationskurven bilden zwei Kurven, welche in ein Eutektikum zusammenkommen. Die α- und β-Kristalle sind nicht isomorph. Die isodimorphen Mischkristalle wandeln sich bei Abkühlung um in eine kontinuierliche Reihe β-Kristalle.

Die β-Kristalle werden sich höchstwahrscheinlich bei niedriger Temperatur in eine Reihe von γ-Kristallen umwandeln, weil das reine p-Azophenetol bei 93·7° einen Umwandlungspunkt besitzt. An den verschiedenen Mischungen wurde dieser Vorgang immer beobachtet, aber nicht weiter studiert.

Während also bei Mischungen mit vielem p-Azoxyphenetol die α-Kristalle enantiotrop sind in bezug auf die β-Kristalle, sind dieselben bei Mischungen mit weniger als 18% monotrop. Es gelang mir, bei mikroskopischen Versuchen das Auftreten der metastabilen α-Kristalle zu konstatieren.

Aus der Figur sehen wir, dass oberhalb der Linien BD und DE homogene Mischungen von isotroper Flüssigkeit bestehen. Bei sinkender Temperatur fängt bei den Punkten der Linie BD die Abscheidung der festen Mischkristalle an, der β-Kristalle; ebenso bei den Punkten der Linie DE die Abscheidung der flüssigen Kristalle, der α-Kristalle. BDK ist das Koexistenzgebiet der isotropen Flüssigkeit und der festen Mischkristalle angedeutet mit den Buchstaben L und M_S. EDH ist das Koexistenzgebiet der isotropen Flüssigkeit und der flüssigen Mischkristalle, welch letztere mit F_{AB} bezeichnet werden sollen. Innerhalb EHA befinden sich flüssige Mischkristalle, während innerhalb HKA die flüssigen und festen Mischkristalle koexistieren. Unterhalb BK und KA bestehen nur die festen Mischkristalle.

KDH deutet ein Gleichgewicht von drei Phasen an, wo die Umwandlung $F + M_S \rightarrow L$ stattfindet, wenn Wärme zugeführt wird, während die Temperatur konstant bleibt. Bei Konzentrationen zwischen D und H verschwindet M_S vollständig, und man behält $L + F$; bei Konzentrationen zwischen D und K verschwinden die flüssigen Kristalle und man behält $L + M_S$.

Als Beispiel der Bestimmungen führe ich hier eine an für die Mischung von 25% p-Azoxyphenetol.

Die Ablesungen geschahen jede 30 Sekunden, nur einige jede 15 Sekunden. Aus diesen Wahrnehmungen sieht man, dass die Temperatur des Dreiphasensystems nicht konstant bleibt, sondern sich über einen Trajekt von 0·2° erstreckt.

Temperatur des Bades	Temperatur im Röhrchen	Bemerkungen
	148·8°	fest
151·5°	149·2	„
	149·8	„
152·0	150·0	„
	150·4	„
152·5	150·8	„
	151·1	„
153·0	151·4	„
	151·6	„
	152·0	„
154·0	152·2	Anfang der trüben Flüssigkeit
	152·6	die trübe Flüssigkeit nimmt zu
154·5	152·8	„ „ „
	153·1	„ „ „
155·5	153·4	„ „ „
	153·8	„ „ „
156·0	154·0	„ „ „
	154·3	„ „ „
	154·6	„ „ „
157·0	155·0	„ „ „
	155·3	„ „ „
	155·7	„ „ „
157·5	156·0	„ „ „
	156·4	„ „ „
158·0	156·7	„ „ „
15 Sek.	157·0	noch einige feste Teilchen
	157·2	isotrope Flüssigkeit, anisotr. Fl. und feste Teilschen
158·5 15 Sek.	157·3	klare und trübe Flüssigkeit und fest
	157·4	keine feste Teilchen mehr; klare und trübe Flüssigk.
	157·4	„ „ „ „
159·5°	158·0	„ „ „ „
	158·3	„ „ „ „
160·0	158·6	„ „ „ „
	159·0	die Flüssigkeit ist ganz klar

Zur Verifizierung mehrerer Wahrnehmungen und zur Beobachtung der metastabilen flüssigen Kristalle wurden die Mischungen ebenfalls mikroskopisch untersucht. Ich gebrauchte die beiden vorher beschriebenen Apparate.

Der Apparat mit der elektrischen Heizung ist ausserordentlich bequem zur Erzielung rascher Temperaturwechsel. Die Gemische von 40, 25, 20, 10 und 15°/₀ Azoxyphenetol und das reine Azo- und Azoxyphenetol wurden in diesem Apparate studiert.

Das reine *p*-Azoxyphenetol kristallisiert in dichroitischen Tröpfchen, welche zusammenfliessen zu einer gelbbraunen Flüssigkeit mit hellen und dunklen Streifen, welche letztern sich in fortwährender Bewegung befinden. Die festen Kristalle, welche aus diesen entstehen, sind monosymmetrische Nadeln, welche gleichfalls Dichroismus zeigen. Im Ap-

parat wurde die Umwandlungstemperatur zu 137°, die Schmelztemperatur zu 166° bestimmt.

Beim reinen *p*-Azophenetol konnte ich öfters die monotropen flüssigen Kristalle wahrnehmen, deren Schmelzpunkt im unterkühlten Zustande nicht bestimmt werden konnte; die Schmelztemperatur wechselte zwischen 150 bis 155°.

Das Gemisch von 40°/₀ zeigte zwischen gekreuzten Nikols das folgende: Nachdem der Stoff bis ungefähr 165° erwärmt worden war, erschien das Gesichtsfeld dunkel. Beim Abkühlen konnte man das Auftreten der optisch-anisotropen Flüssigkeit erkennen an dem Entstehen von hellen Kügelchen, welche hintereinander herrollten und sich zu grössern Tröpfchen vereinigten, worin Schlieren gebildet wurden, welche fortwährend in drehender Bewegung verharrten. Nach dem Erstarren zu festen Kristallen konnte man bei Erwärmung die umgekehrte Umwandlung sehen, was also dargestellt werden kann: fest $\rightleftarrows$ fest + anisotrope Flüssigkeit $\rightleftarrows$ anisotrope Flüssigkeit $\rightleftarrows$ anisotrope + isotrope Flüssigkeit $\rightleftarrows$ isotrope Flüssigkeit. Die Gemische von 25 und 20°/₀ zeigten deutlich die Koexistenz der drei Phasen, während es mir gelang, bei Gemischen von 10 und 15°/₀ Azoxyphenetol bei starker Unterkühlung flüssige Kristalle zu beobachten. Hier hat man also bei Temperaturerhöhung die Umwandlung fest → isotrop; bei Temperaturerniedrigung isotrop—flüssig → anisotrop—flüssig → fest.

Bei der makroskopischen Beobachtung vom 20°/₀igen Gemisch fand ich 158·6° als Klärungstemperatur, welcher Punkt nicht zum *T*-*X*-Diagramm gehörte. Deshalb beobachtete ich dieses Gemisch mikroskopisch und fand das Schmelztrajekt von 153·8 bis 158·0°. Zur Vergleichung bestimmte ich ebenfalls den Klärungspunkt vom 40°/₀igen Gemisch, und fand 160°. Diese Temperatur liegt nur 0·2° unterhalb derjenigen, welche makroskopisch bestimmt wurde. Ich durfte deshalb 158·2° als Klärungspunkt des 20°/₀igen Gemisches annehmen. Eine Verzögerung in der Umwandlung ist höchst wahrscheinlich die Ursache, dass die Temperatur makroskopisch zu hoch gefunden wurde.

Während der Bearbeitung meiner Dissertation erschien eine Publikation von Bogojawlensky[1]) und Winogradow, und vor einigen Monaten eine zweite[2]), worin die Resultate ihrer Untersuchungen verschiedener Mischungen mitgeteilt wurden. In diesen Publikationen befinden sich gleichfalls *T*-*X*-Figuren, welche aber unmöglich das richtige

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 433 (1907).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 229 (1908).

Verhalten der Mischungen angeben können, weil sie mit der Phasenlehre im Widerspruch sind. Der grosse Unterschied zwischen ihrer Darstellung und der meinigen besteht darin, dass die genannten Forscher keine Rücksicht nehmen auf koexistierenden Phasen. Sie notieren bei den verschiedenen Mischungen nur diejenigen Temperaturen, wobei aller Stoff sich in eine andere Phase umgewandelt hat, ohne acht zu geben auf die Tatsache, dass der Unterschied zwischen einer Mischung von zwei Komponenten und einem reinen Stoff darin besteht, dass bei dem letztern der Umwandlungs- und Schmelzpunkt scharf ist, während bei der erstern diese Umwandlungen sich auf einen Trajekt ausdehnen.

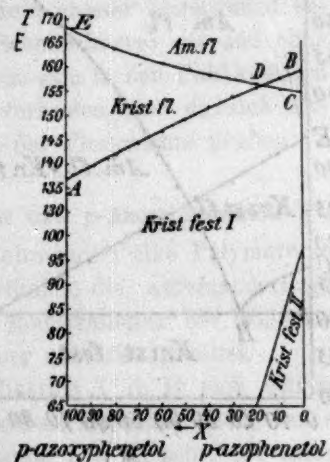


Fig. 15.

Das von ihnen gezeichnete Diagramm für die Mischungen von *p*-Azophenetol und *p*-Azoxyphenetol ist in der Fig. 15 wiedergegeben. In Vergleichung zu dem meinigen sieht man, dass die kontinuierlichen Linien ADB und EDC sich nicht im Punkte D schneiden können.

Bei den Punkten der Linie BD scheiden sich die festen Mischkristalle ab aus der isotropen Flüssigkeit; bei den Punkten der Linie AD dagegen fängt die Abscheidung der festen Kristalle aus den flüssigen Mischkristallen an. Der Punkt D soll also ein Punkt der Dreiphasentemperaturlinie sein, nämlich das Eutektikum. Der Punkt C bei 155° ist der metastabile Schmelzpunkt flüssig—kristallinisch → isotrope Flüssigkeit. Die Figur von Bogojawlensky und Winogradow ist also, vom Standpunkte der Phasenlehre betrachtet, unrichtig.

Das Verhalten der Mischungen von *p*-Azoanisol und *p*-Azoxyanisol kann ebenfalls nur mittels einer der von mir gegebenen Figuren deutlich gemacht werden. Die Fig. 16 von Bogojawlensky und Winogradow muss geändert werden in die Fig. 17.

Gleichfalls wird man von Mischungen der beiden Azokörper ein Diagramm erhalten, worin die Koexistenz der anisotropen und isotropen Flüssigkeit gezeichnet ist (siehe Figg. 18 und 19).

Bogojawlensky und Winogradow schreiben in ihrer Publikation wiederholt „amorph—flüssig" und „kristallinisch—flüssig". Gegen diese Benennung ist das Bedenken zu heben, dass auf diese Weise die flüssigen Kristalle wie Flüssigkeiten aufgefasst werden, welche kristal-

linisch sind, während sie als Kristalle aufzufassen sind, und die Temperatur, wobei die festen Kristalle sich in die flüssigen umwandeln, einen Umwandlungspunkt darstellt der einen Modifikation in die andere.

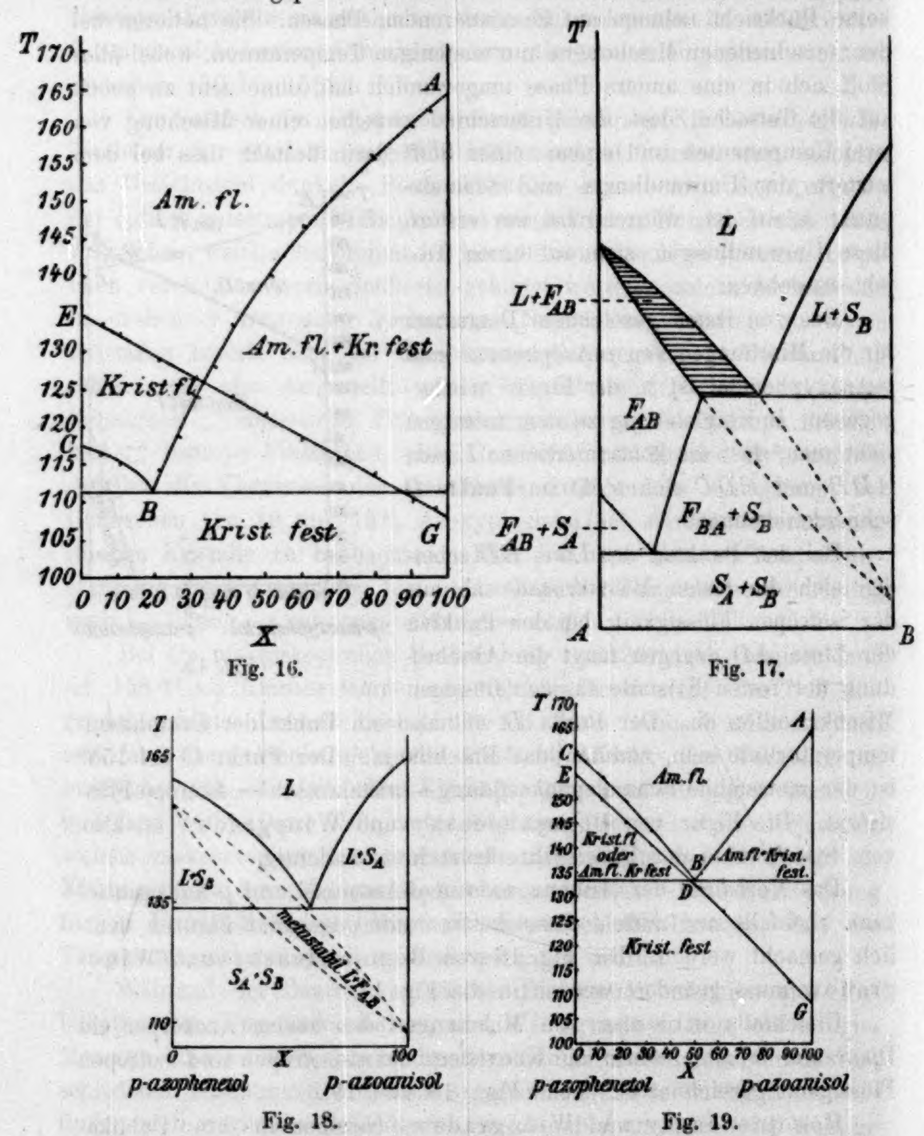


Fig. 16. Fig. 17.

Fig. 18. Fig. 19.

Dass diese Auffassung die richtige ist, ergibt sich aus der von mir erhaltenen *T*-*X*-Figur, welche identisch ist mit derjenigen, welche das Verhalten einer Mischung von isodimorphen festen Mischkristallen darstellt.

Bogojawlensky und Winogradow behaupten in ihrer letzten Arbeit, die Abweichung der Klärungskurve von einer Geraden sei gering, und wollen sogar die Untersuchung des Falles, welchen de Kock fand, in dem System *p*-Azoxyanisol + *p*-Methoxyzimtsäure wiederholen, da sie an dem Vorkommen des Minimums zweifeln. Von den Systemen, welche ich studierte, gehören die Systeme *p*-Azoxyphenetol + *p*-Methoxyzimtsäure, Cholesterylbenzoat + *p*-Azoxyphenetol gleichfalls zu den Typen mit einem Minimum in der Klärungskurve. Zu betonen ist weiter noch, dass theoretisch kein grosser Unterschied besteht zwischen einer Klärungskurve (d. h. Schmelzkurve) mit und ohne einem Minimum. Alle Unrichtigkeiten, welche sich in den Publikationen von Bogojawlensky und Winogradow vorfinden, sind dadurch entstanden, dass sie ihre Ergebnisse nicht an der Phasenlehre prüften.

Mischungen von Cholesterylisobutyrat und *p*-Azoxyphenetol.

Die Cholesterylkörper sollten nach Lehmann[1]) eine Polymorphie in dem flüssigen Zustande zeigen. Er bestimmte die Aufeinanderfolge der verschiedenen flüssig-kristallinischen Modifikationen bei isolierten Kristallindividuen und benutzte dabei immer ein Lösungsmittel.

Meistens soll der Anfang der Modifikation I in II sich zeigen durch das Auftreten eines violettblauen Farbenschimmers. Die Ursache desselben soll die Auflösung der Modifikation I in II sein! Je mehr man sich bei Abkühlung der Umwandlungstemperatur nähert, je grösser wird, wie Lehmann behauptet, der Gehalt dieser flüssigen Mischkristalle der beiden Modifikationen an Modifikation II, bis diese letztere auskristallisiert ist. Die Umwandlungstemperatur wäre auf diese Weise identisch mit der Sättigungstemperatur. Mit Rücksicht auf die Phasenlehre ist aber nur möglich, dass unterhalb der Umwandlungstemperatur die Modifikation II, oberhalb dieser die Modifikation I besteht, während bei der Umwandlungstemperatur selber Modifikation II sich ganz in I umwandelt, wenn Wärme zugeführt wird.

Weiter studierte Lehmann den Einfluss, welchen irgend eine Beimischung, hauptsächlich das *p*-Azoxyphenetol, ausübte. Dieser Einfluss würde sich zeigen als Stabilitätsänderung der Phasen. Zu den verschiedenen Versuchen, welche dieses bestätigen sollten, rechnete Lehmann ebenfalls diejenigen, wobei er Anilin und Amylalkohol hinzugefügt hatte, während er dieses Gemisch an einer andern Stelle als Lösungsmittel der reinen Kristallindividuen betrachtete. Wenn er dieses

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **56**, 750 (1906).

Gemisch reich an Amylalkohol nahm, sah er die Modifikation II an Stabilität gewinnen, während mit viel Anilin die Modifikation I stabilisiert wurde. Hiergegen muss ich behaupten, dass das Gemisch von Anilin und Amylalkohol in diesem Falle nicht nur als Lösungsmittel anzusehen ist, was Lehmann beim Studium von Kristallindividuen tat. Er hat damals also nicht mit den reinen gelösten Stoffen gearbeitet, sondern mit Gemischen, welche aus drei Komponenten bestanden!

Alle Untersuchungen von Lehmann mit den Cholesterylestern waren nur qualitativ, während meine Versuche quantitativ sind und ohne Lösungsmittel ausgeführt wurden, damit Sicherheit vorläge, dass mit zwei Komponenten gearbeitet wurde.

Die verschiedenen Umwandlungspunkte bestimmte Lehmann durch das Studium der Farbenerscheinungen. Aus Versuchen von Vorländer[1]), der mit ganz andern Körpern als diese Cholesterylester arbeitete, ergibt sich, dass das Auftreten verschiedener flüssig—kristallinischer Modifikationen absolut nicht begleitet zu sein braucht von Farbenerscheinungen. Vorländer meint, dass bei der Acylierung des optisch aktiven Cholesterins ein Gemisch von optisch aktiven Acylderivaten entsteht, und dass die Abscheidung dieses Gemisches die Farbenerscheinungen hervorruft. Ein wichtiges Argument gegen diese Auffassung folgte aber aus einer Untersuchung von Jaeger[2]).

Jaeger bereitete die Phytosterylester aus Phytosterin, welches extrahiert wurde aus Kalabarfett. Das Propionat u. a. zeigten keine flüssigen Kristalle. Windaus bewies, dass das aus Kalabarfett erhaltene Phytosterin ein Gemisch war von zwei durch Kristallisation nicht zu trennenden Phytosterinen. Als nun Jaeger nachher aus der α-Verbindung das Propionat bereitete, zeigte dieses bei rascher Abkühlung prachtvolle Interferenzfarben, analog von solchen, welche auftreten bei Cholesterylestern mit metastabilen anisotropen Flüssigkeitsphasen. Die Wahrscheinlichkeit war deshalb gross, dass hier ebenfalls metastabile flüssige Kristalle auftreten. Die Farben blieben aber längere Zeit bestehen, nachdem das α-Phytosterinpropionat vollkommen fest geworden war.

Das mikroskopische Studium lehrte, dass keine oder sehr rasch verschwindende flüssige Kristalle auftraten; dass dagegen die Farbenerscheinung einer merkwürdigen Sphärolithstruktur zu verdanken war. Das Abnehmen der Farbenerscheinungen beim Phytosterinpropionat durch Hinzufügung fremder Beimischungen ist ein wichtiger Grund gegen Vorländers Behauptung, dass die merkwürdigen Farbenerscheinungen

[1]) Kristall.—flüss. Subst. 1908.

[2]) Verslag Kon. Akad. Amsterdam, Dez. 1906.

bei den Cholesterylestern Beimischungen von homologen Cholesterinen zuzuschreiben seien.

Mir scheint es ausserdem sehr gut möglich, dass die von Lehmann beobachteten Farbenerscheinungen, welche meistens kurz vor dem Erstarren auftreten, nicht dem Entstehen einer andern flüssig—kristallinischen Modifikation zuzuschreiben seien, sondern dem Erstarren zu diesen farbigen Sphärolithen zu verdanken sind.

Jedenfalls geht aus den Versuchen von Vorländer wie aus den meinigen hervor, dass es nicht erlaubt ist, einen Umwandlungspunkt nur mit Hilfe dieser Farbenänderungen zu bestimmen.

Das Cholesterylisobutyrat sollte, nach der Angabe Lehmanns, einer der merkwürdigsten Ester sein, rein absolut keine flüssigen Kristalle besitzen, dagegen zwei flüssig—kristallinische Modifikationen zeigen, nachdem *p*-Azoxyphenetol zugefügt worden ist.

Das von mir gebrauchte Isobutyrat bekam ich von Dr. Jaeger, der es bereitete aus dem Säureanhydrid und dem Alkohol. Zur Reinigung kristallisierte ich es aus einem Gemisch von Äther und Alkohol und danach aus Ligroin um. Nach dem Trocknen in einem Vakuumexsikkator über starker Schwefelsäure war der Schmelzpunkt 128·8°.

Der Umwandlungspunkt des *p*-Azoxyphenetols war 138·4°, der Schmelzpunkt 167·3°. Makroskopisch wurden nur die Erwärmungskurven bestimmt, da wegen der starken Unterkühlung, welche sich bei den Cholesterylestern zeigt, beim Abkühlen nicht mit genügender Genauigkeit die Erstarrungspunkte bestimmt werden konnten.

In der Tabelle findet man die Resultate.

Mol.-% *p*-Azoxyphenetol	Anfangsumwandlungspunkt	Endumwandlungspunkt	Anfangsschmelzpunkt	Endschmelzpunkt
0	—	—	—	128·8°
10	106·4°	—	—	124·8
15	106·3	—	—	121·3
20	106·5	—	—	118·0
25	106·0	109·8 bis 110·2 $S_A + F \rightarrow L$		114·6
28	106·3	110·0° $S_A + F \rightarrow L$		112·2
30	106·2	—	110° grüne Farbe	110·8
33	105·8	108·4°	110·8°	112·3
35	106·4	110·2	112·0	113·6
40	106·4	112·2	114·2	115·2
60	106·4	122·2	125·0	127·8
80	106·8	130·4	142·6	145·2
95	107·0	136·4	159·2	161·0
100	—	138·4	—	167·3

Die Gemische mit vielem p-Azoxyphenetol verursachten keine Schwierigkeiten, aber bei den Gemischen mit weniger als 33% p-Azoxyphenetol hatte ich ausserordentlich viel Mühe, um scharf beobachten und erklären zu können, was ich sah. Der gummiartige Charakter der Ester machte es immer schwer, zu entscheiden, ob man eine flüssig-kristallinische Phase beobachtete oder die feste nebst der isotrop-flüssigen.

Das T-X-Diagramm zeichnete ich darum erst, nachdem ich gleichfalls mikroskopische Wahrnehmungen gemacht hatte. Die mikroskopisch gefundenen Punkte stimmten meistens völlig überein mit den makroskopisch gefundenen.

Der Kürze wegen will ich hier nur von einigen Gemischen die mikroskopisch erhaltenen Resultate wiedergeben.

Gemisch mit 10%igem p-Azoxyphenetol.

Temp.	Bemerkungen.
107°	Schwer zu erkennen, ob nur feste gelbe Sphärolithe zugegen sind, oder flüssige Kristalle mit Pseudomorphosen nach den festen,
116°	deutlich ein isotroper Saum,
128°	die ganze Menge ist isotrop—flüssig.
	Gemisch mit 15% igem p-Azoxyphenetol.
106·5°	nicht zu sehen, ob flüssige Kristalle da sind,
124°	die ganze Menge ist isotrop—flüssig.
	Gemisch mit 25% igen p-Azoxyphenetol,
106·5°	grauweisse, flüssige Kristalle entstehen, die Umrisse der festen Kristalle bleiben behalten,
111°	feste und flüssige Kristalle; isotrope Flüssigkeit entsteht,
114°	die ganze Menge ist isotrop-flüssig.

Im T-X-Diagramm (siehe Fig. 20) finden wir oberhalb CK und KD homogene flüssige Gemische. Bei Abkühlung fängt auf der Linie CK das feste Cholesterylisobutyrat an, sich abzuscheiden, während auf der Linie KD die Abscheidung der flüssigen Mischkristalle anfängt. HKN ist eine Dreiphasentemperaturlinie, wo die Umwandlung $L \rightleftarrows S_A + F_{AB}$ stattfindet.

Innerhalb $DNGE$ befindet sich das Gebiet der flüssigen Mischkristalle, während auf GE die Abscheidung vom festen p-Azoxyphenetol und auf NG vom festen Isobutyrat aus den flüssigen Mischkristallen anfängt. Unterhalb der Temperatur G ist die ganze Menge ein Konglomerat von festem A und B. KIN ist das metastabile Koexistenzgebiet der flüssigen Mischkristalle und der isotropen Flüssigkeit, dessen Existenz aus den mikroskopischen Wahrnehmungen der Gemische mit weniger als 30%igem p-Azoxyphenetol deutlich bewiesen ist.

Aus dem Diagramme sind im Gegensatz zu der Auffassung Lehmanns die folgenden Schlüsse zu ziehen:

Das reine Cholesterylisobutyrat besitzt keine flüssigen Kristalle. Durch Hinzufügung von *p*-Azoxyphenetol erscheint auf der Isobutyratseite ein Gebiet von metastabilen flüssigen Kristallen, welches bei Hinzufügung von mehr als 30% Phenetol stabil wird.

Die Umwandlung von zwei flüssig—kristallinischen Modifikationen ineinander, begleitet von bestimmten Farbenerscheinungen, wurde nicht wahrgenommen. Die Farben welche gesehen wurden, traten mit abwechselnder Intensität auf, und sind höchst wahrscheinlich verursacht durch Interferenzerscheinungen, oder sie stehen in Beziehung zu der Neigung der flüssigen Kristalle, um Pseudomorphosen mit Sphärolithstruktur zu bilden, denn diese verursacht, wie Jaeger angibt, die prachtvollsten Farbenerscheinungen. Jedenfalls kann man über die Ursache der auftretenden Farben noch nichts mit Bestimmtheit sagen.

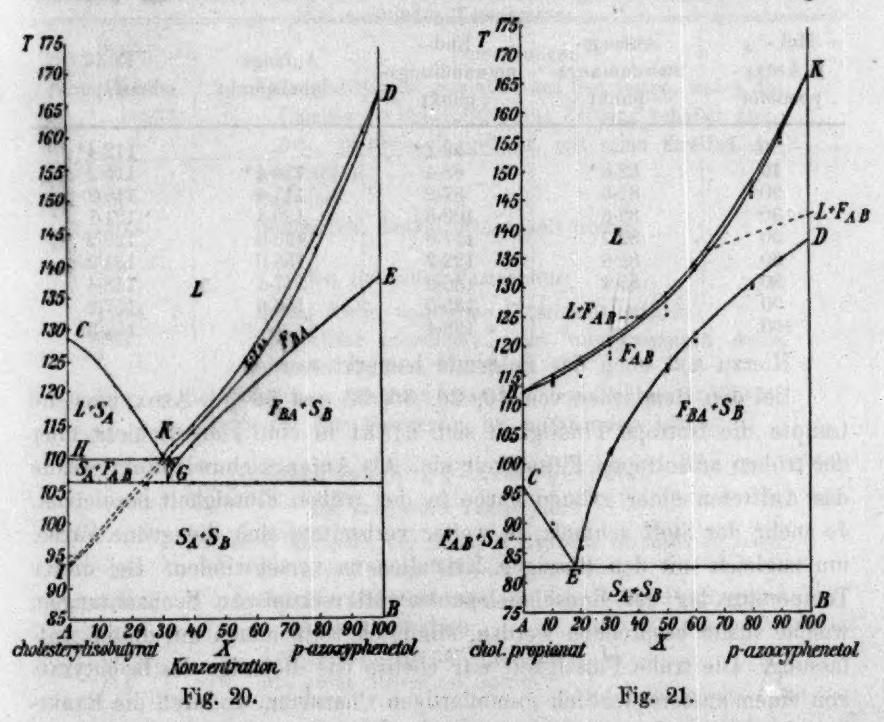


Fig. 20. Fig. 21.

Mischungen von Cholesterylpropionat und *p*-Azoxyphenetol.

Cholesterylpropionat sollte, nach der Angabe Lehmanns[1]), eine stabile und eine metastabile flüssig-kristallinische Modifikation besitzen, welche letztere durch Hinzufügung von *p*-Azoxyphenetol, obgleich

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 56, 750 (1906).

schwer, stabilisiert werden könnte; sie sollte dann kurz vor dem Festwerden erscheinen und merkbar sein an dem Auftreten einer roten Farbe.

Beim Studieren von mehrern Gemischen der obengenannten Körper konnte man also den Typus, welchen die Fig. 10 angibt, erwarten.

Das verwendete Cholesterylpropionat bekam ich von Herrn Dr. Jaeger, der es bereitete aus dem Alkohol und dem Säureanhydrid auf ähnliche Weise, wie das Isobutyrat. Zur vollkommenen Reinigung kristallisierte ich das Präparat einige Male aus Äther + Aceton und aus Ligroin um, danach waren die Umwandlungstemperatur und die Schmelztemperatur 96·2 und 112·7°.

Aus den durch die in nachstehender Tabelle vereinigten Punkte gezogenen Kurven zeigte sich wider Erwarten, dass nur eine kontinuierliche Reihe flüssiger Mischkristalle bestand. (Siehe Fig. 21.)

Mol.-% *p*-Azoxyphenetol	Anfangs-umwandlungs-punkt	End-umwandlungs-punkt	Anfangs-schmelzpunkt	End-schmelzpunkt
0	—	96·2°	—	112·4°
10	82·8°	88·4	114·4°	115·2
20	82·6	87·2	117·4	118·2
30	82·8	102·3	120·3	121·1
50	82·7	117·0	128·0	129·2
60	82·6	122·2	133·0	134·2
80	83·4	130·2	147·4	148·4
90	?	135·0	156·6	157·2
100	—	138·4	—	167·3

Hierzu soll noch das Folgende bemerkt werden:

Bei den Gemischen von 10, 20, 30, 50 und 60% *p*-Azoxyphenetol trennte die isotrope Flüssigkeit sich nicht in eine klare Schicht über der trüben anisotropen Flüssigkeit ab. Als Anfangsschmelzpunkt wurde das Auftreten einer grünen Farbe in der trüben Flüssigkeit bezeichnet. Je mehr der Stoff schmolz, je weiter verbreitete sich die grüne Farbe, um zugleich mit den flüssigen Kristallen zu verschwinden. Bei dieser Temperatur lag der Endschmelzpunkt. Mikroskopische Beobachtungen, welche später besprochen werden, stimmten vollkommen mit dieser Auffassung. Die trübe Flüssigkeit war ebenso wie diejenige des Isobutyrats von einem ausserordentlich gummiartigen Charakter, wodurch die Exaktheit der Umwandlungspunkte sehr verringert wurde.

Bei den Gemischen mit 80 und 90% Phenetol fand dagegen eine Abscheidung von der klaren Flüssigkeit über die trübe statt, während bei dieser gerade so wie bei dem 60%igen Gemische während des Trajektes der trüben Flüssigkeit die prachtvollsten grünen und roten Farben auftraten.

Wenn die verschiedenen geschmolzenen Gemische plötzlich abgekühlt wurden, wurde bei allen kurz vor dem Festwerden eine violette Farbe sichtbar, welche, sobald die ganze Masse fest geworden war, verschwand.

Ob diese Farbe dem Auftreten einer metastabilen flüssig-kristallinischen Phase zu verdanken war, oder dass sie der merkwürdigen Sphärolithstruktur, welche bei dem Isobutyrat erwähnt wurde, zugeschrieben werden musste, konnte makroskopisch nicht entschieden werden. Die mikroskopische Prüfung mit gekreuzten Nicols machte letzteres wahrscheinlich. Einige der untersuchten Gemischen gaben das folgende Resultat:

Reines Cholesterylpropionat.

Bei steigender Temperatur:

Temp.	Bemerkungen.
95·6°	Flüssige Kristalle entstehen aus den festen, wobei die Umrisse der Sphärolithe eine Zeitlang behalten bleiben, grünlichgelb gefärbt, mit roten Streifen dazwischen.
107	Dasselbe.
110·6	Gesichtsfeld dunkel, Flüssigkeit isotrop.

Bei sinkender Temperatur:

110·4	Grüne Farbe, anisotrope Flüssigkeit entsteht.
± 65	Sphärolithe entstehen, nicht vorausgegangen durch einen violetten Schimmer.

Bei plötzlichem Abkühlen ausserhalb dem Ölapparate: Violette Farbe vor dem Festwerden bei auffallendem Lichte.

Gemisch von 10% *p*-Azoxyphenetol.

Bei steigender Temperatur:

Das erste Auftreten der flüssigen Kristalle ist nicht zu sehen.

90	Die ganze Menge ist anisotrop flüssig.
100	Dasselbe Aussehen wie bei dem reinen Prop., grüne und gelbe Streifen.
113·6	Anfang der isotropen Flüssigkeit.
114	Die ganze Menge ist isotrop.

Bei sinkender Temperatur:

113·8	Anisotrope Flüssigkeit entsteht.
± 60	Sphärolithe und nadelförmige feste Kristalle entstehen mit Farbenerscheinung.

Ausserhalb des Ölapparates schnell abkühlen: mit auffallendem Lichte grüne und violette Farben; mit durchfallendem Lichte keine Farben vor dem Festwerden.

Gemisch von 30% Azoxyphenetol.

Bei steigender Temperatur:

Temp.	Bemerkungen.
	Der Anfang der anisotropen Flüssigkeit ist nicht zu sehen.
102·2	Die letzten Nadeln sind verschwunden; flüssige grüne und gelbe Kristalle bestehen.
118·0	Anfang isotroper Flüssigkeit.
119·0	Die ganze Menge ist isotrop.
	Bei sinkender Temperatur:
118·4	Die anisotrope Flüssigkeit erscheint.
112·6	Rote, gelbe und grüne Flecke.
± 70	Feste Nadeln fangen an zu wachsen.
	Bei raschem Abkühlen wieder nur bei auffallendem Lichte Farbenerscheinungen.

Gemisch von 80% *p*-Azophenetol.

Bei steigender Temperatur:

Temp.	Bemerkungen.
	Der Anfang des Auftretens der flüssigen Kristalle ist wieder nicht zu sehen.
111	Rote und grüne Farben.
130	Strömungen von gefärbten Kügelchen.
145·4	Isotrope Flüssigkeit entsteht.
146·4	Die ganze Menge ist isotrop.
	Bei sinkender Temperatur:
146·0	Grüne Farben erscheinen dem dunklen Felde entlang.
118	Einige feste Nadeln.
	Bei raschem Abkühlen treten violette Farben kurz vor dem Festwerden auf, nur bei auffallendem Lichte.

Die mikroskopisch gefundenen Umwandlungs- und Schmelzpunkte sind in der Fig. 21 mit Kreuzchen angegeben.

Man sieht, dass, einige Ungenauigkeiten ausgenommen, die mikroskopischen Wahrnehmungen dasselbe Verhalten der Gemische zeigen, wie die makroskopischen; nur konnte die eutektische Temperaturlinie wegen der starken Neigung zur Pseudomorphose der flüssigen Kristalle mikroskopisch nicht bestimmt werden.

Da für diese Untersuchungen mit Gemischen gearbeitet wurde, welche schon ein- oder zweimal aufgeschmolzen waren, wurden die Umwandlungs- und Schmelztemperaturen durch partielle Zersetzung niedriger gefunden, als bei den makroskopischen Wahrnehmungen geschah. Weil jedoch die Schmelzpunkte bei allen Gemischen, ausgenommen derjenigen von 60%, in ungefähr gleichem Masse erniedrigt waren, befestigte dieses mich in meiner Meinung, dass das Auftreten

eines grünen Punktes in der trüben Flüssigkeit mit dem Entstehen der klaren Flüssigkeit zusammenhängt.

Das folgende soll noch betont werden: Nur bei raschem Abkühlen, also bei starker Unterkühlung, trat kurz vor dem Festwerden ein grünvioletter Schimmer auf; der nämliche, der auch bei dem reinen Propionat gesehen wurde, wenn mit auffallendem Lichte gearbeitet wurde. Wenn also eine zweite flüssig-kristallinische Modifikation besteht, bleibt diese jedenfalls sogar nach der Hinzufügung von *p*-Azoxyphenetol sehr metastabil.

Die grünen und roten Farben, welche die verschiedenen flüssigkristallinischen Mischkristalle zeigten, waren auf der *p*-Azoxyphenetolseite am glänzendsten. Sie blieben während des ganzen Trajektes der flüssigen Kristalle bestehen; eine Umwandlung der einen Farbe in eine andere wurde nicht gesehen. Beim Abkühlen wurden die grünen und roten Stellen intensiver gefärbt, je mehr die Temperatur sich der Umwandlungstemperatur näherte.

Dieses ist wahrscheinlich das Nämliche, was Lehmann beobachtete. Er hat doch behauptet, das Auftreten einer zweiten Modifikation dadurch wahrgenommen zu haben, dass eine rote Farbe an einigen Stellen des Gesichtsfeldes kurz vor dem Festwerden auftrat. Da Lehmann jedoch bei seinen mikroskopischen Untersuchungen keine Temperaturbeobachtungen ausführte, konnte er nicht konstatieren, dass beim Abkühlen die feste Phase eine grosse Neigung zur Unterkühlung hat. Wenn also die Umwandlung der Modifikation I in II von einer roten Farbe begleitet wurde, so würde diese letztere sich jedenfalls in dem metastabilen Zustande befinden.

Ich glaube aber, dass man diesen Farbenerscheinungen keine chemische Bedeutung zuerkennen darf. Die Existenz einer zweiten flüssigkristallinischen Modifikation beim Cholesterylpropionat scheint aus den von mir gefundenen Tatsachen sehr problematisch zu sein.

Mischungen von *p*-Azoxyphenetol und *p*-Methoxyzimtsäure.

Diese Mischungen wurden untersucht in der Hoffnung, dass sie die Erscheinungen zeigen würden, welche man bei Mischung solcher Stoffe, von welchen jeder eine stabile flüssig-kristallinische Phase besitzt, erwarten kann, aber die bis jetzt noch nicht bekannt sind. Diese Haupttypen werden um so eher erscheinen, je weniger die Schmelzpunkte der beiden Komponenten auseinander liegen, und je grösser die Depression des Schmelzpunktes durch dieselbe Konzentration der Beimengung ist, als diejenige des Umwandlungspunktes. Vom Verhalten der Depressionskonstanten war nichts bekannt, so dass bei der Wahl der Stoffe nur

die Temperaturen der Schmelzpunkte in Betracht kamen. Die Wahl war also ziemlich willkürlich.

Die Umwandlungs- und Schmelzpunkte des p-Azoxyphenetols waren 138·4 und 167·3°, der p-Methoxyzimtsäure 173·8 und 188·0—188·3°.

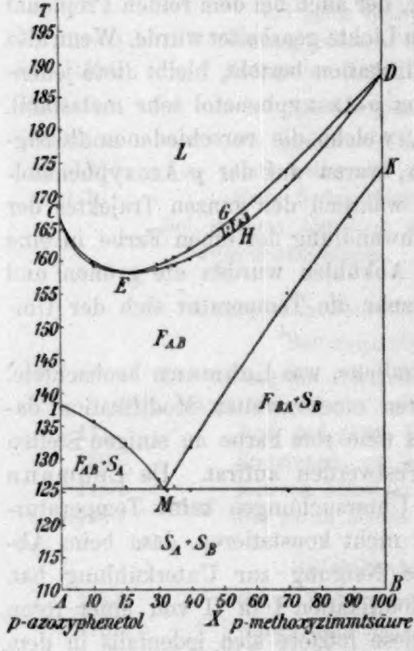


Fig. 22.

Die von mir benutzte p-Methoxyzimtsäure stammte vom nämlichen Präparat, womit De Kock[1]) früher arbeitete. Er erhielt die Säure durch Verseifung mit alkoholischer KOH-Lösung des Äthylesters und kristallisierte das rote Produkt aus Methylalkohol um. Die reine Säure hatte den Umwandlungspunkt 170·6° und den Schmelzpunkt 185·5°. Dieses Präparat, das schon einige Jahre alt war, wurde von mir wiederholt aus Methylalkohol umkristallisiert. Zum Schlusse hatte die Säure die oben mitgeteilten Transformationstemperaturen. Der Versuch einiger Mischungen an der Phenetolseite, sowie derer an der Methoxyzimtsäureseite zeigte, dass die Schmelzkurve nicht stärker sank als die Umwandlungskurve. Dieses wurde durch die Resultate mit Mischungen von verschiedener Konzentration vollkommen bestätigt; statt der erwünschten wurde eine kontinuierliche Schmelzkurve mit einem Minimum erhalten. (Fig. 22.)

Die folgende Tabelle vereinigt die Resultate.

Mol.-% p-Azoxyphenetol	Anfangs-umwandlungs-punkt	End-umwandlungs-punkt	Anfangs-schmelzpunkt	End-schmelzpunkt
0	—	138·4°	167·2°	167·3°
10	125·8°	135·8	159·0	160·0
20	125·6	132·2	158·2	158·4
30	125·6	127·0	158·8	159·5
33	125·2	127·2	159·0	160·2
35	125·6	128·0	159·3	160·5
40	125·2	132·0	160·2	162·0
70	125·0	155·0	171·2	173·6
90	—	166·8	182·2	183·8
100	—	173·8	188·0	188·3

[1]) Loc. cit.

Die Temperaturen wurden mit Hilfe der Abkühlungs- und Erwärmungskurve erhalten. Die Bestimmungen wurden ausgeführt in einem Schmelzröhrchen mit eingestelltem Thermometer, so wie es zuvor beschrieben ist.

Oberhalb der Linie *CEGD* bestehen nur homogene flüssige Mischungen. *CEGDHEC* ist das Gebiet, wo die isotrope und anisotrope Flüssigkeit koexistiert. Bei sinkender Temperatur fängt auf der Linie *JM* die Ausscheidung der festen *p*-Methoxyzimtsäure, gleichfalls auf der Linie *KU* die Kristallisation des festen *p*-Azoxyphenetols an. Unterhalb der Temperatur *M*, das Eutektikum, besteht ein Konglomerat der beiden Arten fester Kristalle.

Zur Lösung der Frage, ob sich im festen Aggregatzustand keine Mischkristalle bildeten, wurden Mischungen von *p*-Methoxyzimtsäure und sehr wenig *p*-Azoxyphenetol, und von Phenetol mit wenig Zimtsäure mikroskopisch studiert. Bei beiden konnte ich die dichroitischen Kristalle des *p*-Azoxyphenetols und die schwach blau gefärbte der *p*-Methoxyzimtsäure nebeneinander unterscheiden.

Den Anfangsumwandlungspunkt der Mischung mit 90 %iger *p*-Methoxyzimtsäure konnte ich weder thermometrisch, noch optisch wahrnehmen. Wegen der grossen Entfernung des Eutektikums bildete sich im Anfange nur sehr wenig anisotrope Flüssigkeit, von einem sehr geringen Wärmeeffekt begleitet. Die Bestimmungen der Schmelzpunkte bei den Mischungen mit vieler *p*-Methoxyzimtsäure waren ausserdem schwierig, weil dieser Stoff sich oberhalb der Umwandlungstemperatur zersetzte unter CO_2-Abgabe, demzufolge die Schmelzpunkte und in geringem Masse auch die Umwandlungspunkte bei wiederholter Erwärmung erniedrigt wurden. Diese Depression war so gross, dass stets eine neue Mischung für eine zweite Bestimmung des Schmelzpunktes bereitet werden musste. Hintereinander bei steigender und sinkender Temperatur den Schmelzpunkt wahrnehmend, wurde gefunden:

Bei steigender Temperatur	Bei sinkender Temperatur
188·0—188·3	188·4—188·1
186·2—187·0	187·4—186·5

Aus diesen Daten folgt, dass wir ein neues Beispiel haben von dem Typus, von De Kock bei Mischungen des *p*-Azoxyanisols und der *p*-Methoxyzimtsäure gefunden.

Mischungen von *p*-Azoxyanisol und *p*-Azoxyphenetol.

Die grosse Ähnlichkeit zwischen *p*-Azoxyanisol und *p*-Azoxyphenetol lässt eine vollkommene Mischbarkeit der flüssig-kristallinischen Phasen erwarten.

Schenck untersuchte Mischungen mit höchstens 5% p-Azoxyphenetol und schliesst aus seinen Resultaten, dass die Schmelzkurve ohne Minimum oder Maximum verläuft. Nachher haben Rotinjanz und Rotarski[1]) Mischungen beider Körper studiert, um festzustellen, ob das p-Azoxyanisolphenetol eine chemische Verbindung sei oder nicht. Da sich in dem von ihnen gezeichneten Diagramme Ungenauigkeiten vorfinden, habe ich das System aufs neue studiert. Das p-Azoxyanisol bereitete ich, wie Vorländer angibt[2]). Der Umwandlungspunkt und Schmelzpunkt der reinen Kristalle war 118·5 und 135·5°. Der von mir gefundene Umwandlungspunkt ist bedeutend höher als der, welchen andere Chemiker fanden.

De Kock	114·0°[3])
Schenck	116·0°[4])
Rotarski	115·0°[5])

Das von mir benutzte Präparat war also sehr rein. Es sei darauf aufmerksam gemacht, dass ein scharfer Umwandlungspunkt ein besseres Kriterium für die Reinheit eines flüssig-kristallinischen Körpers ist, als der Schmelzpunkt. Da die flüssigen Kristalle mit den meisten Stoffen Mischkristalle bilden, werden sie es mit irgend einer Verunreinigung ebenfalls tun. Im festen Zustande dagegen wird die Möglichkeit, dass die beiden Kristalle sich nebeneinander ausscheiden, viel grösser. Das Schmelztrajekt bei flüssigen Mischkristallen der bis jetzt bekannten Mischungen ist sehr gering, während die Entfernung von der eutektischen Linie bis zu dem Umwandlungspunkte mehrere Grade beträgt. Eine geringe Verunreinigung wird also den Schmelzpunkt in ein kleines Trajekt verändern; anstatt des scharfen Umwandlungspunktes aber tritt ein Trajekt auf, das auf der eutektischen Temperaturlinie anfängt und beim Endumwandlungspunkte aufhört.

Fig. 23 und nachfolgende Tabelle geben die von mir gefundenen Punkte.

Die Punkte D und M sind die Umwandlungs- und Schmelzpunkte des Anisols; C und N des Phenetols. $MGNHM$ ist das Koexistenzgebiet der isotropen und anisotropen Flüssigkeit, $MHNCEDM$ das Gebiet der flüssigen Kristalle. Auf der Linie DE fängt die Ausscheidung des festen Anisols an; auf CE des festen Phenetols.

---

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **38** (1906).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges **40**, 1415 (1907).
[3]) Dissertation 1903.
[4]) Loc. cit.
[5]) Loc. cit.

Mol.-% *p*-Azoxy-phenetol	Anfangs-umwandlungs-punkt	End-umwandlungs-punkt	Anfangs-schmelzpunkt	End-schmelzpunkt
0	—	118·5°	—	135·5°
5	97·6	116·7	136·1°	136·5
10	97·6	114·0	137·2	137·8
25	97·0	107·0	141·4	141·8
40	97·2	99·0	145·8	146·3
50	97·0	107·8	149·2	149·6
60	96·8	115·2	152·4	152·8
75	96·8	125·4	157·4	158·0
95	97·2	136·4	164·6	165·2
100	—	138·4	—	167·3

Fig. 23.

Fig. 24.

Vergleicht man mit dieser Figur das Diagramm von Rotinjanz und Rotarski, so findet man den folgenden Unterschied.

Für die verschiedenen Mischungen findet man nicht einen einzigen Punkt, sondern ein Trajekt, während dessen das Schmelzen stattfindet. Man bekommt also nicht die Linie *MN* (Fig. 24), sondern das Gebiet *MHNGM* (Fig. 23).

Es ist von grossem Interesse, zu zeigen, dass bei den Mischungen von flüssigen Kristallen ein Schmelztrajekt besteht, weil gerade das Auftreten dieser zweiten Schmelzkurve eins der Argumente ist für die Behauptung, dass die flüssig-kristallinische Modifikation als eine homogene Phase aufzufassen sei.

Der von mir gefundene Schmelztrajekt ist höchstens 0·6°, wodurch er leicht übersehen werden kann.

Rotinjanz und Rotarski erhielten bei energischem Rühren die Gefrierpunktslinie DEC, während sie, ohne zu rühren, die Kurve DGC fanden. GH ist die eutektische Temperaturlinie, welche bis 6% Anisol geht. G würde also als Eutektikum anzusehen sein, übereinstimmend mit dem von mir gefundenen Punkte E. Die merkwürdige Linie $DPGE$ kann meines Erachtens nur durch Zufälligkeiten bei der Unterkühlung verursacht werden.

Unterhalb 6% Anisol würden Mischkristalle im festen Zustande bestehen können. Die von mir untersuchten Mischungen von 5 Mol.-% der beiden Komponenten zeigten im festen Zustande keine Mischkristalle. Wenn also Mischkristalle aufträten, soll es bei weniger als 5% sein. Es ist aber sehr wahrscheinlich, dass 97·2° für alle Mischungen die eutektische Temperatur ist.

Mischungen von *p*-Azoxyphenetol und Cholesterylbenzoat.

Lehmann fand bei Mischungen dieser beiden Körper ein eigenartiges mikroskopisches Bild, welches darauf hinwies, dass eine nicht völlige Mischbarkeit der anisotrop-flüssigen Phasen vorhanden wäre. Sie bilden, wie er es nennt, „Schichtkristalle“ von sehr eigenartiger Struktur, welche sich am besten erklären lassen durch das Vorhandensein von zwei Phasen. Makroskopisch war dieses System nie studiert worden, was mich veranlasste, zu untersuchen, wie diese zwei nicht mischbaren trüben Flüssigkeiten sich verhalten würden.

Die Umwandlungs- und Schmelzpunkte wurden erstens bestimmt auf die vorher angegebene Weise in einem Röhrchen mit hinein gestecktem Anschützthermometer. Das Schmelzen, das heisst das Auftreten der klaren Flüssigkeit, konnte optisch sehr gut wahrgenommen werden. Die Umwandlungspunkte dagegen waren ausserordentlich schwer zu beobachten, zudem war der Endumwandlungspunkt ebensowenig thermometrisch wie optisch scharf zu unterscheiden. Deshalb bestimmte ich diese Punkte mit Hilfe eines Thermoelementes. Die Ausführung der Versuche geschah, wie ich vorher beschrieben habe.

Die eine Lötstelle befand sich in der zu untersuchenden Mischung,

die andere in festem KCl, das sich im selben Bade befand. Der Wärmeeffekt bei der Umwandlung flüssig-kristallinisch → flüssig war so gering, dass kein bemerkenswerter Ausschlag vom Galvanometer zufolge des Schmelzens konstatiert werden konnte, so dass die Schmelzpunkte nur optisch bestimmt wurden.

In folgender Tabelle findet man die Umwandlungs- und Schmelzpunkte.

Mol.-% Chol.-Benz.	Anfangs-umwandlungs-punkt	End-umwandlungs-punkt	Anfangs-schmelzpunkt	End-schmelzpunkt
0	—	138·4°	—	167·3°
10	112·0°	134·5	161·0°	162·0
20	111·5	130·0	156·0	157·1
40	112·5	121·8	157·0	157·3
60	112·0	120·0	161·2	161·8
80	111·5	136·5	167·5	169·0
100	—	149·5	—	178·8

Vereinigen wir diese Punkte in einem T-X-Diagramme, so sehen wir, dass wir wieder eine kontinuierliche Reihe flüssiger Mischkristalle bekommen mit einem Minimum in der Schmelzkurve (Fig. 25).

Irgend eine Anweisung, welche auf das Entstehen von zwei nichtmischbaren flüssigen Phasen deuten würde, wurde gar nicht gefunden.

Im festen Zustande hat man ein Konglomerat von den Kristallen des p-Azoxyphenetols und des Cholesterylbenzoats, während die flüssigen Mischkristalle sich über das ganze Konzentrationsgebiet ausdehnen.

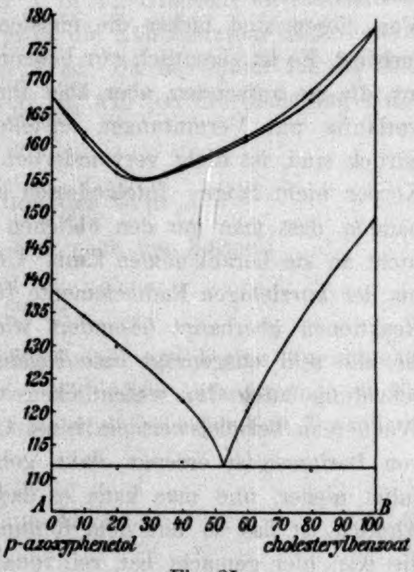


Fig. 25.

Zum Schluss ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. Smits für seine Unterstützung bei der Zuendeführung dieser Arbeit meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Amsterdam, Anorg. Chem. Laboratorium der Universität.
April 1909.

Über die Aufnahme des Uran X durch Kohle.

Von

Albert Ritzel.

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 7. 9. 09.)

Einleitung.

Uranium, Radium und Thorium gehen bei ihrem Zerfall nicht sofort in beständige, strahlenlose Elemente über, sondern in wiederum sich zersetzende, radioaktive, wie das *Ur X*, *Ra Em*, *Ra A*, *Ra B* usw. Von diesen sind bisher die meisten chemisch noch gar nicht charakterisiert. Es ist eigentlich nur bekannt ihre Lebenszeit und die Strahlenart, die sie aussenden, aber über ihre andern Eigenschaften kann man vorläufig nur Vermutungen anstellen. Dass wir hier noch so weit zurück sind, ist nicht verwunderlich. Denn im allgemeinen leben diese Körper nicht lange. Infolgedessen sind sie in so geringer Menge vorhanden, dass man mit den üblichen physikalisch-chemischen Methoden nicht an sie herankommen kann. Und doch wäre eine genauere Kenntnis der kurzlebigen Radioelemente für die Auffassung der radioaktiven Reaktionen überhaupt besonders wichtig und erwünscht. Nun haben sie alle sehr ausgeprägt eine Eigenschaft, der wir ihre bisherige Abscheidung auch im wesentlichen verdanken: sie werden adsorbiert. Wenn man beispielsweise in einer Urannitratlösung einen Niederschlag von Bariumsulfat erzeugt, dann geht das Uran X mit dem Bariumsulfat nieder, und man kann es dadurch von dem Urannitrat trennen. Ähnlich ist das so mit dem Ionium. Bisher sind nun die Versuche, die man hier gemacht hat, rein qualitativer Natur. Mit den folgenden Experimenten habe ich versucht, die Adsorption des Uran X quantitativ zu verfolgen, um zunächst zu sehen, ob wir es überhaupt mit einer Adsorption zu tun haben, dann von welchen äussern Bedingungen sie abhängt und endlich, wieweit sie für die Eigenschaften der Radioelemente charakteristisch ist. Uran X habe ich aus verschiedenen Gründen als Versuchsobjekt gewählt. Wenn man mit einem Element der *Ra*-Gruppe arbeitet, dann wird das Experiment dadurch ausser-

ordentlich erschwert, dass man es nie mit einem Körper allein zu tun hat, sondern mit einer grossen Zahl von Zerfallsprodukten. Die machen einerseits eine quantitative Messung des speziell zu untersuchenden Elementes beinahe unmöglich, anderseits würden sie dessen Adsorption wahrscheinlich in einer vorläufig gar nicht abzusehenden Weise beeinflussen. Genau so ist das mit der Thorium- und Aktiniumgruppe. In beiden Fällen haben wir wieder ein Konglomerat sehr vieler Radioelemente vor uns, die man quantitativ nicht voneinander trennen kann. Anders ist es dagegen mit dem Uranium. Hier kommen nur zwei Körper in Betracht, das Uran und Uran X, denn die unmittelbaren Zerfallsprodukte des Uran X geben keine Strahlen aus, die spätern, wie Ionium und Radium, sind gut abscheidbar. Erleichternd ist ferner, dass Uran X und Uran verschiedene Strahlenarten aussenden, und infolgedessen kann man beide bequem quantitativ bestimmen, wie ich gleich zeigen will. Ausserdem kennt man ihre Lebensdauer, und daraus kann man berechnen, wieviel Uran X in 1 g Uranium im radioaktiven Gleichgewicht enthalten, oder wie gross die Konzentration einer 1-norm. Urannitratlösung in bezug auf Uran X ist. Da dies später für die theoretische Betrachtung von Wichtigkeit ist, will ich die Rechnung gleich hier durchführen.

Die Konzentration des Uran X.

Alle Radioelemente zersetzen sich nach der Formel:

$$\frac{-dx}{dt} = kx, \tag{1}$$

wo x die Menge des betreffenden Elementes, und k eine ihm charakteristische Konstante bedeutet. Setze ich seine Anfangsmenge $= 100$, dann wird die Hälfte davon umgewandelt sein in der Zeit T nach der Formel:

$$-\int_{50}^{100}\frac{dx}{x} = \int_{T}^{0} k\,dt. \tag{2}$$

T bezeichnet man als die Lebenszeit, und sie ist für $Ur = 10^9$ Jahre. Setzt man den Wert in (2) ein, dann erhält man für k „die Lebenskonstante" des Urans:

$$k = 7 \cdot 10^{-10}$$

ausgedrückt in Jahren. Da 1 g-Atom Ur 10^{24} Atome enthält, setzen sich davon in der Zeiteinheit nach Gleichung (1) $7 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{24}$ oder $7 \cdot 10^{14}$ um. Die Lebensdauer des Uran X beträgt 22 Tage, seine

Lebenskonstante k_1 ist $= 12$. Radioaktives Gleichgewicht besteht nun dann, wenn in der Zeiteinheit sich gerade so viel Uran X bildet als sich zersetzt. Es bilden sich, wie wir vorher sahen, $7 . 10^{14}$ Atome. Damit sich ebensoviele zersetzen, muss die Gleichung bestehen:

$$7 . 10^{14} = 12 . x; \qquad x = 6 . 10^{13},$$

wo x die Anzahl Uran X-Atome bezeichnet, die im radioaktiven Gleichgewicht in 1 g-Atom Uran vorhanden sind. Da nun alle Urannitratlösungen, die ich verwandte, im radioaktiven Gleichgewicht standen, und sie ferner in bezug auf Uran $1—{}^1/_{10}$-norm. waren, so waren sie auf Uran X ca. 10^{-10} normal.

Die Messmethode.

Zur quantitativen Bestimmung des Uran X fand ich bald eine einfache und sehr genaue Methode. Die beiden radioaktiven Reaktionen mit denen wir es hier zu tun haben, sind ja:

$$Ur = Ur\,X + \alpha \tag{3}$$

und:

$$Ur\,X = Y + \beta, \tag{4}$$

wo Y einen vorläufig noch unbekannten Körper bezeichnen soll. Da die Radioelemente sich proportional ihrer vorhandenen Menge zersetzen, so wird das in der Lösung (L) vorhandene Uran X proportional sein zu ihrer β-Aktivität. Wenn ich also die letztere bestimme, so habe ich damit auch ein Mass für das in L befindliche Uran X. Nun kann man die Aktivität der Lösung als solcher nicht gut messen, da das Wasser die β-Strahlen zu stark absorbiert. Daher habe ich einen bestimmten Bruchteil der Lösung, der so gross genommen wurde, dass er 1·5—2 g festes Salz enthielt, eingedampft, das ausgefallene Urannitrat noch für eine halbe Stunde bei ca. 105—110° getrocknet, fein pulverisiert und dann in möglichst ebener Schicht in eine kleine kreisrunde Kupferschale gebracht, von der in Fig. 1 abgebildeten Form. In dieser Schale wurde das Präparat unter das Elektroskop an immer genau die gleiche Stelle gebracht. Nun gibt aber das Urannitrat selbst α-Strahlen aus, die natürlich bei der Messung ausgeschaltet werden mussten. Infolgedessen benutzte ich ein sogenanntes β-Elektroskop, wie es in dem Rutherfordschen Laboratorium in Gebrauch ist. Schematisch ist es hier in Fig. 1 noch einmal abgebildet. Die von dem Salz ausgehenden Strahlen haben also, bevor sie in das Elektroskop eintreten, durch ein Papier durchzugehen. Hierbei werden alle α-Strahlen vollständig absorbiert, und in dem Elektroskop messe ich nur die β-Aktivität des Präparates. Das Goldblatt beobachtete ich mit einem Teleskop von etwa

vierzigfacher Vergrösserung und stellte fest, welche Zeit es brauchte, um 20 Teilstriche meiner Skala zurückzulegen. Auf Grund natürlichen Ladeverlustes sank es in ca. 10 Minuten um einen Teilstrich. Diese „natural leak" wurde an jedem Tag gemessen, da aber in dem hiesigen Laboratorium noch keine stark radioaktiven Substanzen gewesen sind, so blieb sie während des ganzen Jahres sehr konstant. Achten muss man darauf, dass man das Urannitrat vor dem Einbringen in die Kupferschale fein pulverisiert und gut durchmischt, denn beim Auskristallisieren sind die zuerst ausgeschiedenen Kristalle immer an Uran X ärmer als die spätern. Letzteres ist also nicht gleichmässig durch das Urannitrat verteilt[1]). Wenn man das beachtet, gibt die Methode ausgezeichnet übereinstimmende Resultate, wie auch die folgende Tabelle zeigt. Von einer 0·55-norm. Urannitratlösung habe ich in den vier Versuchen je 10 ccm eingedampft und gemessen. Unter „Aktivität" ist die Zeit in Minuten angegeben, die das Goldblatt braucht, um 20 Teilstriche in der Teleskopskala zurückzulegen, wobei die Korrektur für den natürlichen Ladeverlust schon angebracht ist.

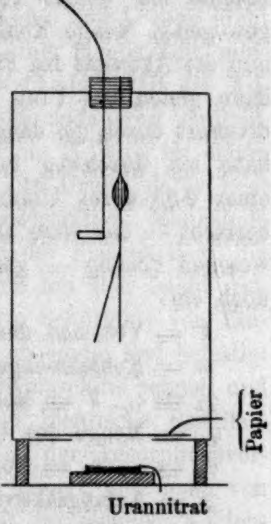


Fig. 1.

Tabelle 1.

Nr. des Versuches	Aktivität
I	4·70′
II	4·72
III	4·71
IV	4·73

Die Methode ist also bis auf $^1/_2$% genau. Als Adsorbens wollte ich zunächst Bariumsulfat verwenden. Vorversuche zeigten aber bald, dass das Bariumsulfat von Versuch zu Versuch mit sehr schwankender Kristallgrösse ausfällt, und man kann deshalb damit keine guten Resultate erhalten. Infolgedessen habe ich in den hier mitgeteilten Experimenten von Merck besonders gereinigte Blutkohle benutzt. Der Stoff ist ausserordentlich homogen. Dass er Uran X adsorbiert, wurde von Lewin gefunden. Meine Versuche führte ich nun in der folgenden Weise aus. 1 kg reinstes Urannitrat[2]) löste ich in so viel Wasser auf,

[1]) Godlewski, Phil. Mag. Juli 1905.

[2]) Aus einem Grund, den ich erst später (S. 744) näher erläutern kann, habe ich zu den Versuchen des nächsten Abschnittes das Mercksche Urannitrat nicht

dass die Lösung 0·55-norm. war. Hiervon dampfte ich 10 ccm ein und bestimmte die Aktivität. Sie betrug nach Tabelle 1 4·7 Minuten. Dann brachte ich wieder 10 ccm meiner Lösung zusammen mit einer abgewogenen Menge Kohle, schüttelte um, filtrierte ab[1]) und bestimmte nun die Aktivität des Filtrats. Das Verhältnis der beiden Aktivitäten ist dann gleich der Uran X-Konzentration vor dem Schütteln mit Kohle dividiert durch die danach. Um nun noch ein einfaches Mass zu haben, habe ich durchweg in dieser Arbeit die Uran X-Konzentration (c_L) einer 0·55-norm. Urannitratlösung, in der radioaktives Gleichgewicht herrscht — das wäre also der mit Kohle noch nicht in Berührung gewesenen Lösung — gleich 100 gesetzt. Als Bezeichnungen führe ich noch ein:

V = Volumen der Lösung; Einheit = 10 ccm.
m = Kohlenmenge; „ = 1 mg.
$q_L = c_L . V$ = Menge des Uran X in der Lösung.
q_K = Menge des Uran X in der Kohle.
$c_K = q_K : m$ = Konzentration des Uran X in der Kohle.
A' = Anfangsaktivität, d. h. die Aktivität der 10 ccm vor ihrer Berührung mit Kohle. Sie ist überall gleich 4·7′.
A = Aktivität nach dem Abfiltrieren der Kohle.

Zwischen den ebengenannten Grössen bestehen dann die folgenden Gleichungen:

$$c_L = 100 \cdot \frac{A'}{A} = 100 \cdot \frac{4.7}{A}, \tag{5}$$

$$q_L + q_K = V . 100. \tag{6}$$

Mit ihnen ist die folgende Tabelle berechnet, die man nun ohne weiteres verstehen wird. Sie enthält vier Versuche. Beim ersten von ihnen wurden die 10 ccm mit 1 mg Kohle geschüttelt, nach dem Abfiltrieren besassen sie noch eine Aktivität 7·8′. Auf Grund von (5) ist dann $c_L = q_L = 60$, und mit Hilfe von (6) erhält man: $c_K = 40$ und $q_K = 40$.

Tabelle 2.

V	m	A	c_L	q_L	q_K	c_K
1	1·0	7·8	60	60	40	40
1	2·0	11·2	42	42	58	29
1	4·0	18·1	26	26	74	18
1	10·0	34	14	14	86	8·6

direkt verwandt, sondern es zunächst einmal mit Kohle vollständig von Uran X befreit und dann so lange stehen lassen, bis wieder das Uran X gewachsen war, und radioaktives Gleichgewicht herrschte.

[1]) Filtrierpapier adsorbiert wenigstens unter diesen Bedingungen Uran X nicht.

Experimentelle Resultate.

Vorversuche hatten nun schon zweierlei gezeigt. Erstens wird das Verteilungsgleichgewicht des Uran X zwischen Kohle und Lösung nicht in wenigen Minuten erreicht, sondern erst nach einer langen Zeit, mindestens mehrern Tagen. Zweitens hängt die Geschwindigkeit der Adsorption davon ab, ob man die Lösung mit der Kohle andauernd schüttelt, oder sie stehen und sich absetzen lässt. Das Uran X wird im ersten Fall schneller aufgenommen als im zweiten. Der Grund dafür liegt jedenfalls in seiner ausserordentlich geringen Konzentration. Mangelnde Diffusion wird wohl, wenn die Kohle am Boden der Flasche liegt, die Adsorption verlangsamen. Den Übelstand konnte ich aber leicht ausschalten. Denn als ich probierte, ob die Art des Schüttelns von Einfluss sei, fand ich, dass einerlei, ob die Flasche an einem Rad befestigt und langsam herumgedreht oder in einer Schüttelmaschine schnell und kräftig geschüttelt wurde, ich in beiden Fällen identische Resultate bekam. Solange man also überhaupt schüttelt, ist der Adsorptionsvorgang ein ganz definierter, er hängt, wie schon gesagt, nur noch von der Zeit ab. Schüttelte ich gleiche Lösungen mit der gleichen Kohlenmenge für gleiche Zeiten, dann stimmten die Resultate immer in engen Grenzen miteinander überein, ein Zeichen, dass auch die während des Versuches vorkommenden Temperaturschwankungen keine Störung hervorriefen. Das soll auch noch die folgende Tabelle zeigen, die wieder genau so wie Nr. 2 erhalten ist. Je drei Versuche sind darin in bezug auf m usw. identisch, sollten also auch gleiches A ergeben. Das ist auch annähernd der Fall.

Tabelle 3.

Nr. des Versuches	m	A	*Sch*[1])	c_L
1	1·0	7·8	230	60
2	1·0	8·0	230	59
3	1·0	8·2	230	57·5
1	2·0	11·2	230	42
2	2·0	11·5	230	41
3	2·0	11·3	230	42
1	4·0	18·1	230	26
2	4·0	18·3	230	25
3	4·0	19·1	230	24·5

Eine grosse Reihe anderer Versuche, die ich hier nicht mitteilen will, zeigen ebenso gute Übereinstimmung. Geschüttelt wurden die

[1]) Schütteldauer ausgedrückt in Stunden.

Flaschen in einer Schüttelmaschine im Keller, der eine Temperatur von ungefähr 16° besass. Es folgen nun die Zeitversuche. Doch vorher muss ich noch eins bemerken. Aus Tabelle 2 und 3 geht hervor, dass schon wenige mg Kohle aus 10 ccm Urannitrat beinahe alles Uran X wegnehmen. Um nun die Abwägefehler möglichst klein zu machen, habe ich fernerhin nicht 10, sondern je 20 ccm mit Kohle, von der ich nun eine grössere Menge nehmen konnte, geschüttelt und dann nach dem Abfiltrieren 10 ccm davon auf ihre Aktivität untersucht. V wird infolgedessen in Gleichung (6) gleich 2, sonst ändert sich für die Berechnung nichts. Die Versuche der folgenden Tabelle unterscheiden sich also nur durch die Zeitdauer, während der die Lösung mit der Kohle in Berührung war, voneinander. m ist dagegen immer dasselbe.

Tabelle 4.

$m = 10{\cdot}4$.

Sch	*A*	c_L	q_L	q_K
0	4·7	100	200	0
1	6·5	72	144	56
3	7·2	65	130	70
6	7·8	60	120	80
12	9·8	48	96	104
25	11·5	41	82	118
43	13·7	34	68	132
72	15·5	30	60	140
96	15·5	30	60	140
140	16·3	28	56	144
210	22·5	21	42	158
290	23·1	20	40	160
500	29·0	16	32	168

Tabelle 5 ist 4 ganz gleich, nur ist eine andere Kohlemenge genommen.

Tabelle 5.

$m = 3{\cdot}5$.

Sch	*A*	c_L	q_L	q_K
0	4·7	100	200	0
1	5·5	85	170	30
3	5·8	81	162	38
6	5·8	81	162	38
15	6·3	75	150	50
30	6·7	70	140	60
43	7·0	67	134	66
72	7·3	64	128	72
96	7·6	62	124	76
140	8·5	55	110	90
210	9·5	50	100	100
290	10·1	47	94	106
500	11·5	41	82	118

Tabelle 4 und 5 sind auch noch einmal graphisch in Fig. 2 aufgetragen, und man sieht daraus, dass sie von ganz dem gleichen Charakter sind. Um nun noch festzustellen, ob die Konzentration des

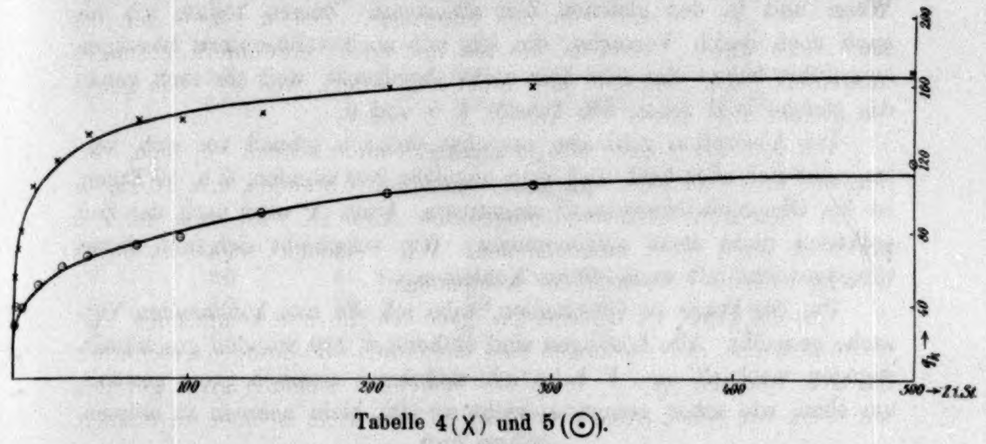


Tabelle 4 (X) und 5 (⊙).

Fig. 2.

Urannitrats irgendwelchen Einfluss auf die Zeitkurve hat, verdünnte ich die 0·55-norm. Lösung auf die Hälfte und machte damit die analogen Versuche, d. h. ich schüttelte 40 ccm mit der immer gleichen Kohlemenge und bestimmte dann die Aktivität. Jetzt muss ich zur Messung natürlich 20 ccm eindampfen, da die Lösung ja nur halb so konzentriert ist. Auch die Anfangskonzentration des Uran X ist nun die Hälfte = 50, und daher ist:

$$c_L = \frac{50 . 4{\cdot}7}{A} \text{ und } q_L + q_K = V . 50.$$

Tabelle 6.

$m = 6{\cdot}0$.

Sch	*A*	c_L	q_L	q_K
0	4·7	50	200	0
1	6·6	35·5	142	58
3	7·0	33·5	134	66
6	7·6	31	124	76
12	9·0	26	104	96
25	10·2	23	92	108
45	11·5	20·5	82	118
70	12·7	18·5	74	126
100	13·4	17·5	70	130
140	14·3	16·5	66	134
210	17	14	56	144
340	20	11·5	46	154
480	22·5	10	40	160

Wenn man Tabelle 6 darstellt, bekommt man eine Fig. 2 ganz ähnliche Kurve. Einerlei also, ob die Konzentration des Urannitrats gross oder klein ist, das Uran X wird durch die Kohle in der gleichen Weise und in der gleichen Zeit adsorbiert. Zeigen könnte ich das auch noch durch Versuche, die ich mit noch verdünntern Lösungen ausgeführt habe. Sie sind hier nicht abgedruckt, weil sie eben genau das gleiche Bild geben wie Tabelle 4, 5 und 6.

Die Adsorption geht also zunächst ziemlich schnell vor sich, verlangsamt sich aber bald, und nach ungefähr 230 Stunden, d. h. 10 Tagen, ist ein Gleichgewichtszustand eingetreten. Uran X wird nach der Zeit praktisch nicht mehr aufgenommen. Wie verschiebt sich nun dieses Gleichgewicht mit wechselnder Kohlemenge?

Um die Frage zu entscheiden, habe ich die nun kommenden Versuche gemacht. Alle Lösungen sind einheitlich 230 Stunden geschüttelt, dagegen wechselt m. V habe ich manchmal ziemlich gross gewählt, um eben, wie schon gesagt, m nicht so sehr klein nehmen zu müssen.

Tabelle 7.

0·55-norm. Urannitrat.

A.-K. = 100.

V	m	A	c_L	c_K	$\frac{c_K}{c_L}$	Sch
2	27·2	43	11	6·6	1·7	230
2	54·4	85	5·5	3·5	1·6	„
4	22·3	18·8	25	14	1·8	„
4	10·5	12·7	37	24	1·5	„
6	5·3	7·5	63	42	1·5	„
6	2·8	6·1	77	49	1·6	„
8	3·0	5·7	83	45	1·8	„
8	2·0	5·5	85	60	1·4	„
14	2·3	5·3	89	65	1·4	„
14	1·5	5·0	93	61	1·5	„

Es folgen nun dieselben Versuche für eine ganze Reihe verdünnterer Lösungen. Die Uran X-Konzentration vor der Berührung mit Kohle habe ich am Kopf jeder Tabelle mit A.-K. bezeichnet angegeben.

Tabelle 8.

0·37-norm. Urannitrat.

A.-K. = 66·6.

V	m	A	c_L	c_K	$\frac{c_L}{c_K}$	Sch
3	53·9	100	3·1	3·6	0·85	230
3	15·0	30	10·5	11·2	0·95	„
3	4·6	13·2	24	28	0·85	„
3	2·4	8·7	36	38	0·95	„

Tabelle 9.

0·28-norm. Urannitrat.

A.-K. = 50.

V	m	A	c_L	c_K	$\frac{c_L}{c_K}$	Sch
4	38·4	95	2·5	5·0	0·50	230
4	5·2	14·8	16·0	26·0	0·61	„
4	6·0	17	14·0	30·7	0·40	„

Tabelle 10.

0·18-norm. Urannitrat.

A.-K. = 33·3.

V	m	A	c_L	c_K	$\frac{c_L}{c_K}$	Sch
6	42·0	112	1·4	4·6	0·30	230
6	9·5	31	5·1	18·0	0·27	„
6	6·0	20	7·8	25·6	0·30	„
6	1·1	7·1	22	62	0·35	„

Tabelle 11.

0·14-norm. Urannitrat.

A.-K. = 25·0.

V	m	A	c_L	c_K	$\frac{c_L}{c_K}$	Sch
8	43·5	132	0·87	4·4	0·20	230
8	16·0	60	2·0	11·5	0·17	„
8	8·3	33·5	3·5	20·8	0·17	„
8	2·6	12·8	9·1	49	0·18	„

Tabelle 12.

0·11-norm. Urannitrat.

A.-K. = 20.

V	m	A	c_L	c_K	$\frac{c_L}{c_K}$	Sch
10	42·3	184	0·5	4·6	0·11	230
10	10·1	49	1·9	18·0	0·11	„
10	5·6	23·3	4·0	28·6	0·14	„
10	2·6	14·8	6·3	52	0·12	„

Endlich habe ich noch zwei Versuche mit einer ganz konzentrierten Lösung gemacht.

Tabelle 13.

1-norm. Urannitrat.

A.-K. = 180.

V	m	A	c_L	c_K	$\frac{c_L}{c_K}$	Sch
1·1	49·4	38	22·5	3·5	6·2	230
1·1	3·1	7·2	12·7	2·3	5·5	„

In den vorhergehenden Tabellen ist in einer Rubrik $c_E : c_K$ angegeben, und da sieht man, dass dieses Verhältnis immer konstant bleibt, dass die Gleichung besteht:

$$c_L = \text{konst.}\,.\,c_K. \tag{7}$$

Wenn man also als Ordinate die Konzentration in der Lösung, als Abszisse die in der Kohle aufträgt, dann bekommt man eine gerade Linie wie in Fig. 3. Bezeichne ich $c_L : c_K$ mit K, dann ändert sich

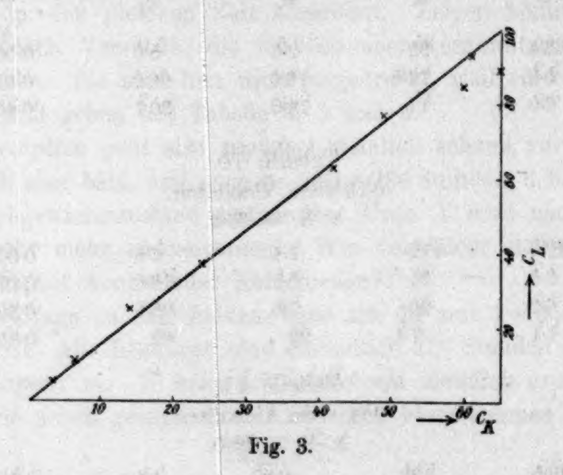


Fig. 3.

dieses K nur noch mit der Urannitratkonzentration, und zwar wächst es mit steigendem und sinkt mit fallendem Urangehalt. Tabelle 14.

Tabelle 14.

$c_{Ur\,N}$	A.-K.	K
1·0	180	6·0
0·55	100	1·5
0·37	66·6	0·90
0·28	50	0·50
0·18	33·3	0·30
0·14	25·0	0·19
0·11	20·0	0·12

In Fig. 4 ist das graphisch dargestellt. Man kann aus der Kurve extrapolieren, dass bei der Urankonzentration $= 0$ K ebenfalls $= 0$ sein wird, die Kurve also durch den Koordinatenanfangspunkt geht. Das lässt sich auch experimentell bestätigen. Wenn man mit Uran X beladene Kohle mit reinem Wasser schüttelt, dann wird dieses nicht oder nur sehr wenig aktiv, da das Uran X in der Kohle bleibt. Das Verteilungsgleichgewicht liegt eben ganz auf seiten der letztern. Als praktische Regel ergibt sich daraus, dass man zum Zweck einer möglichst vollständigen Abscheidung des Uran X nicht mit einer konzentrierten, sondern einer ganz verdünnten Urannitratlösung arbeiten muss.

Schliesslich habe ich noch einige Versuche gemacht, um zu sehen, ob der Verteilungsvorgang auch reversibel ist. Das geschah in der

folgenden Weise. Ich nahm je 20 ccm der 0·55-norm. Lösung, schüttelte sie wie vorher mit einer abgewogenen Kohlemenge[1]) für 230 Stunden, also bis das Gleichgewicht erreicht war, und fügte dann 20 oder 40 ccm einer Lösung hinzu, die in bezug auf Urannitrat wieder 0·55-norm. war, aber kein oder nur sehr wenig Uran X enthielt — durch Kohle war das vorher entfernt worden. Darauf schüttelte ich noch einen Tag und stellte dann fest, ob während des letzten Tages Uran X von der Kohle nach der Lösung gewandert war, wie das ja, wenn der Vorgang reversibel ist, sein musste. Tatsächlich fand ich jedesmal eine solche Rückwanderung. Die Verteilung zwischen Kohle und Lösung ist also ein reversibler Vorgang.

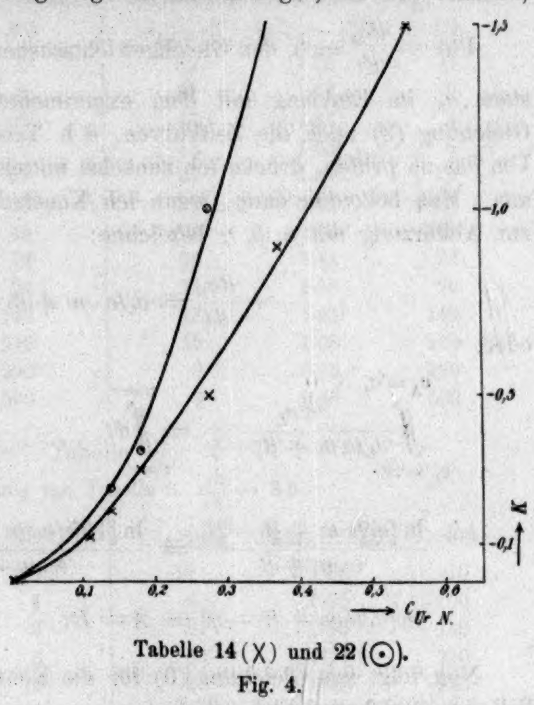


Tabelle 14 (X) und 22 (⊙).
Fig. 4.

Die Gestalt der Adsorptionskurve.

Die einfachste Annahme zur Erklärung des experimentell gefundenen Henryschen Satzes (siehe Tabellen) ist die, dass das Uran X proportional seiner Konzentration aus der einen in die andere Phase wandert. Wenn wir also unsere frühern Bezeichnungen beibehalten, dann wird sich das Uran X von der Lösung in die Kohle bewegen mit einer Geschwindigkeit: $a . c_L . m$, wo a eine Konstante bedeutet; m, die Kohlenmenge, geht noch ein, da die Geschwindigkeit natürlich auch proportional sein wird der Grösse der zu passierenden Oberfläche. Die umgekehrte Bewegung wird bestimmt durch einen analogen Ausdruck: $b . c_K . m$ oder $b . q_K$. Wir bekommen daher als Gleichung:

[1]) Ich habe bei diesen Versuchen nur kleine Kohlemengen angewandt, damit die Konzentration in der Lösung nach Eintritt des Gleichgewichtes noch ziemlich hoch blieb.

$$-\frac{dc_L}{dt} = a.c_L.m - b.q_K. \tag{8}$$

Für $-\frac{dc_L}{dt} = 0$, den Gleichgewichtszustand, erhalten wir $c_L =$ Konstanz$.c_K$ im Einklang mit dem experimentellen Resultat. Gibt nun Gleichung (8) auch die Zeitkurven, d. h. Tabelle 4—6 richtig wieder? Um das zu prüfen, drücke ich zunächst mittels (5) und (6) q_K durch c_L aus. Man bekommt dann, wenn ich Konstanten zusammennehme und zur Abkürzung mit α, β, γ bezeichne:

$$-\frac{dc_L}{dt} = c_L(\alpha.m + \beta) - \gamma \tag{9}$$

oder:

$$\int\limits_{c_L=100}^{c_L=c_L} \frac{dc_L}{c_L(\alpha m + \beta) - \gamma} = \int\limits_{t=0}^{t=t} dt,$$

$$\frac{\ln[c_L(\alpha m + \beta) - \gamma]}{\alpha.m + \beta} = \frac{\ln[100(\alpha.m + \beta) - \gamma]}{\alpha.m + \beta} - t,$$

$$\ln[c_L(\alpha m + \beta) - \gamma] = A - Bt.$$

Nun folgt aus Gleichung (9) für die Konzentration der Lösung im Fall des Gleichgewichtes (c_L^{Gl}):

$$c_L^{Gl} = \frac{\gamma}{\alpha m + \beta}.$$

Infolgedessen:

$$\ln[(c_L - c_L^{Gl}).(\alpha.m + \beta)] = A - Bt$$

oder:

$$\lg(c_L - c_L^{Gl}) = A_1 - B_1 t. \tag{10}$$

A, B, A_1, B_1 sind Konstanten.

Wenn ich also für Tabelle 4—6 $\lg(c_L - c_L^{Gl})$ berechne, den Wert als Ordinate und *Sch*, die Zeit, als Abszisse auftrage, dann muss ich, wenn Gleichung 8 richtig ist, eine gerade Linie bekommen. Im folgenden sind zunächst die entsprechenden Rechnungen mitgeteilt. c_L^{Gl} ist am Kopf jeder Tabelle angegeben. Es ist aus den übrigen c_L-Werten extrapoliert und immer nur sehr wenig kleiner angenommen, als der geringste beobachtete c_L-Wert.

Tabelle 15.

Berechnung von Tabelle 4. $c_L^{Gl} = 13$.

$c_L - c_L^{Gl}$	$\lg(c_L - c_L^{Gl})$	*Sch*
87	1·94	0
59	1·77	1
52	1·72	3
47	1·67	6
35	1·54	12
28	1·45	25
21	1·32	43
17	1·23	72
17	1·23	96
15	1·18	140
8	0·90	210
7	0·84	290
3	0·48	500

Tabelle 16.

Berechnung von Tabelle 5. $c_L^{Gl} = 38$.

$c_L - c_L^{Gl}$	$\lg(c_L - c_L^{Gl})$	*Sch*
62	1·79	0
47	1·67	1
43	1·63	3
43	1·63	6
37	1·57	15
32	1·51	30
29	1·46	43
26	1·41	72
24	1·38	96
17	1·23	140
12	1·08	210
9	0·95	290
3	0·48	500

Tabelle 17.

Berechnung von Tabelle 6. $c_L^{Gl} = 8{\cdot}5$

$c_L - c_L^{Gl}$	$\lg(c_L - c_L^{Gl})$	*Sch*	$c_L - c_L^{Gl}$	$\lg(c_L - c_L^{Gl})$	*Sch*
41·5	1·61	0	10	1·00	70
27	1·43	1	9	0·95	100
25	1·40	3	8	0·90	140
22·5	1·35	6	5·5	0·74	210
17·5	1·24	12	3	0·48	340
14·5	1·16	25	1·5	0·18	480
12	1·08	45			

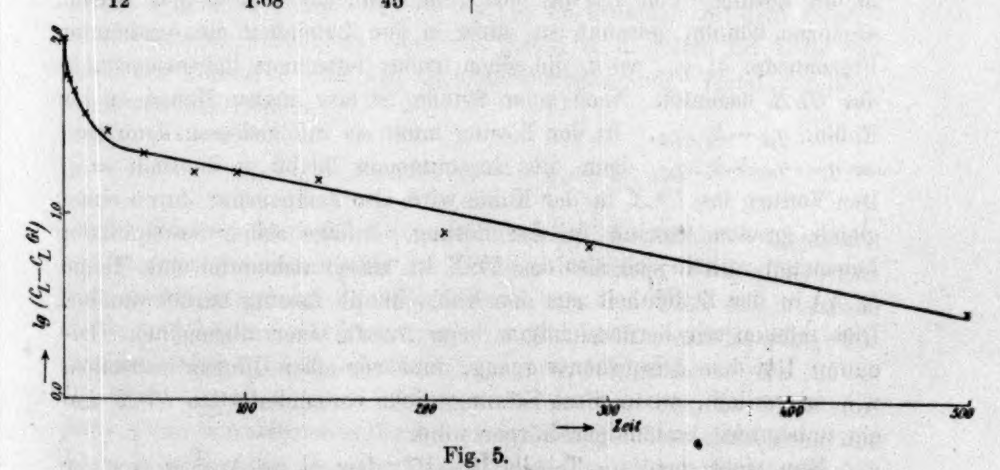


Fig. 5.

Tabelle 15 ist nun auch graphisch in der obenstehenden Fig. 5 aufgetragen. Daraus sieht man: Während der ersten zwei Tage zeigt

die Kurve keineswegs die erwartete gerade Linie. Im Gegenteil, sie ist in dem Teil sogar recht stark gekrümmt. Aber von da ab geht sie in eine gerade Linie über und bleibt geradlinig bis zum Gleichgewicht. Gleichung 5 gilt also nicht für den Anfang, sie gilt dagegen, nachdem die Lösung mit der Kohle für ungefähr 40 Stunden geschüttelt worden ist.

Die Beeinflussung des Gleichgewichtes durch die beschränkte Lebensdauer des Uran X.

Bevor ich nun hier weiter gehe, muss ich noch auf eine Schwierigkeit aufmerksam machen, die immer auftritt, sobald man mit radioaktiven Stoffen zu tun hat. Das von der Kohle adsorbierte Uran X stirbt durch seine sehr beschränkte Lebensdauer andauernd hinweg, verringert also fortwährend seine Konzentration. Hat das nun irgendwelchen Einfluss auf das Verteilungsgleichgewicht und die Zeitkurve der Adsorption? Ich sagte schon vorher, dass ich ausschliesslich mit Lösungen arbeite, in denen Uran und Uran X in radioaktivem Gleichgewicht sind, in denen also von dem letztern ebenso viel stirbt, als neu geboren wird. q_{UrX} verändert sich darin nicht. Bringe ich nun eine solche Lösung, von einer UrX-Menge $= q$ mit Kohle zusammen, dann wird nach achttägigem Schütteln der Gesamtgehalt der Flasche immer noch $= q$ sein. Während aber früher alles UrX in der Lösung war, ist jetzt ein Teil q_K in der Kohle, und nur noch der Rest $q - q_K$ in der Lösung. Von q_K, das jetzt vom Uran, aus dem es sich wieder ergänzen könnte, getrennt ist, stirbt in der Zeiteinheit ein bestimmter Prozentsatz: $k_1 . q_K$, wo k_1 die schon früher berechnete Lebenskonstante des UrX bedeutet. Nach einer Stunde ist also dessen Menge in der Kohle: $q_K - k_1 . q_K$. In der Lösung muss sie infolgedessen dann sein $= q - q_K + k_1 . q_K$, denn die Gesamtmenge bleibt ja konstant $= q$. Der Verlust des UrX in der Kohle wird also kompensiert durch einen gleich grossen Gewinn in der Lösung. Infolge seiner beschränkten Lebenszeit verhält sich also das UrX so, als ob andauernd eine Menge $k_1 . q_K$ in der Zeiteinheit aus der Kohle in die Lösung zurückwandert. Dies müssen wir berücksichtigen beim Ansatz einer allgemeinen Gleichung für den Adsorptionsvorgang, und vor allen Dingen feststellen, wie er verliefe, wenn diese Störung nicht vorhanden, das UrX also ein unbegrenzt beständiger Körper wäre.

Nun sieht man aus Tabelle 15—17, dass es im Anfang von der Kohle ausserordentlich schnell aufgenommen wird, so schnell, dass demgegenüber die radioaktive Rückwanderung gar nicht in Betracht kommt.

Einerlei also, ob das *UrX* ein andauernd sich zersetzendes Radioelement ist oder nicht, seine Adsorption während der beiden ersten Tage wird in beiden Fällen praktisch identisch verlaufen. Das ändert sich aber später. Denn die Kohle adsorbiert langsamer und langsamer, und dadurch gewinnt die Geschwindigkeit $k_1 . q_K$ mehr und mehr an Bedeutung. Doch um dieselbe Zeit tritt, wie wir eben gesehen haben, für die experimentell gefundene Zeitkurve die Gleichung (8) in Geltung:

$$\frac{-dc_L}{dt} = a . c_L . m - b . q_K .$$

Zum Ansatz dieser Gleichung waren wir gekommen durch die Annahme, dass das *UrX* sich proportional seiner Konzentration aus der einen in die andere Phase bewege. Nun haben wir aber eben gesehen, dass in (8) nicht alle vorkommenden Geschwindigkeiten berücksichtigt sind. Es kommt ja noch hinzu, in der Richtung von Kohle zu Lösung $k_1 . q_K$, die radioaktive Rückwanderung. Gleichung (8) lautet dann:

$$\frac{-dc_L}{dt} = a . c_L . m - b . q_K - k_1 . q_K ,$$

oder:
$$\frac{-dc_L}{dt} = a . c_L . m - b_1 . q_K . \qquad (8a)$$

Gleichungen (8) und (8a) sind in der Form vollständig gleich, sie unterscheiden sich nur durch eine Konstante voneinander, und infolgedessen wird auch überall da, wo wir (8) im Einklang mit dem Experiment gefunden haben, (8a) ebenfalls gelten, d. h. gelten für Mitte und Ende der Zeitkurve und den Gleichgewichtszustand. Wenn wir demnach von der Gleichung:

$$\frac{-dc_L}{dt} = a . c_L . m - b . q_K - k_1 . q_K$$

sagen können, dass sie die experimentellen Resultate — abgesehen wieder von der Adsorption im Anfang — richtig wiedergibt, dann können wir umgekehrt daraus schliessen, wie das *UrX* sich zwischen Kohle und Lösung verteilte, wenn es vollkommen beständig wäre. Für den Fall wird $k_1 = 0$, ebenso $k_1 . q_K$, und infolgedessen geht (8a) in (8) über. Damit kommen wir zu dem Resultat, dass das *UrX* auch dann, wenn es unbegrenzte Beständigkeit besässe, sich zwischen Kohle und Lösung nach einem Henryschen Satz verteilte. Nur wäre in dem Fall die Lage des Gleichgewichtes verschoben zugunsten der Kohle, es würde mehr *UrX* in die Kohle gehen. Wie viel mehr, das können wir leicht

graphisch extrapolieren. Zu dem Zweck habe ich an Tabelle 4 die $V.\frac{dc_L}{dt}$-Werte[1]) — d. h. also, die Geschwindigkeit, mit der das *UrX* in die Kohle strömt — für verschiedenes c_L abgelesen und hier zusammengestellt. Ferner sind angegeben $k_1 . q_K$, die radioaktive Rückwanderung. k_1 ist schon in der Einleitung berechnet und, wenn wir wie dort als Zeiteinheit ein Jahr nehmen, $= 12$. Da wir aber hier mit Stunden rechnen, so ist es $= 0{\cdot}0013$. Endlich in der letzten Rubrik steht:

$$V.\frac{dc_L^{\cdot}}{dt} = V.\frac{dc_L}{dt} + k_1 . q_K,$$

d. h. also die Aufnahmegeschwindigkeit des *UrX*, wenn es nicht stürbe.

Tabelle 18.

c_L	$V.\frac{dc_L}{dt}$	$k_1 . q_K$	$V.\frac{dc_L^{\cdot}}{dt}$
86	56	0·04	56
68·5	7	0·08	7
62·5	4·5	0·10	4·6
54	3·0	0·12	3·1
44·5	1·1	0·14	1·2
37·5	0·80	0·16	0·96
32	0·28	0·17	0·45
29	0·20	0·18	0·38
24·5	0·10	0·20	0·30
18·5	0·05	0·21	0·26

Trägt man nun als Ordinaten $V.\frac{dc_L}{dt}$ und $V.\frac{dc_L^{\cdot}}{dt}$ auf und als Abszisse c_L, dann erhält man zwei Kurven (Fig. 6), die bei grossem c_L vollkommen zusammenfallen, entsprechend der grossen Adsorptionsgeschwindigkeit im Anfang, der gegenüber die radioaktive Rückwanderung nicht zur Geltung kommen kann. Später verläuft aber $V.\frac{dc_L^{\cdot}}{dt}$ deutlich höher. $V.\frac{dc_L}{dt}$ schneidet die Abszisse etwa bei $c_L = 13$, in dem Punkt wird der Ausdruck $= 0$, es ist das Gleichgewicht erreicht. $V.\frac{dc_L^{\cdot}}{dt}$ haben wir bis zum Punkt $c = 13$ berechnen können. Der Rest der Kurve bis zum Schnittpunkt mit der c-Achse ist leicht zu extrapolieren, wie das in der Figur geschehen ist. Sie erreicht die c-Achse ungefähr bei $c = 4$. Was ich hier für Tabelle 4 ausgeführt habe, kann man in

[1]) Die Geschwindigkeit ist proportional der Uran X-Menge, die in der Zeiteinheit aus der Lösung wandert, infolgedessen proportional $V. dc_L$.

gleicher Weise mit 5 und 6 tun und findet dann, dass die Gleichgewichtskonstanten in Lösungen verschiedener Uranitkonzentration prozentuell ungefähr um den gleichen Betrag verschoben werden. Infolgedessen wird auch für ein unendlich lange lebendes *Ur X* die Kurve, die die Konstante *K* in ihrer Abhängigkeit von der Urankonzentration darstellt, ganz ähnlich der Fig. 4 verlaufen. Sie wird ebenfalls im Koordinatenanfangspunkt beginnen und sich von Fig. 4 nur dadurch unterscheiden, dass sie nicht so steil ansteigt, als jene. Wir kommen also zusammenfassend zu dem Schluss, dass durch die beschränkte Lebensdauer des *Ur X* der Charakter seiner Adsorption nicht beeinflusst wird. Die Form der Zeitkurven und der Henry-sche Satz für das Gleichgewicht würden erhalten bleiben, auch wenn das Uran *X* ein vollkommen beständiger Körper wäre. Daher war es nicht nötig, in den kommenden Überlegungen auf seine Unbeständigkeit Rücksicht zu nehmen.

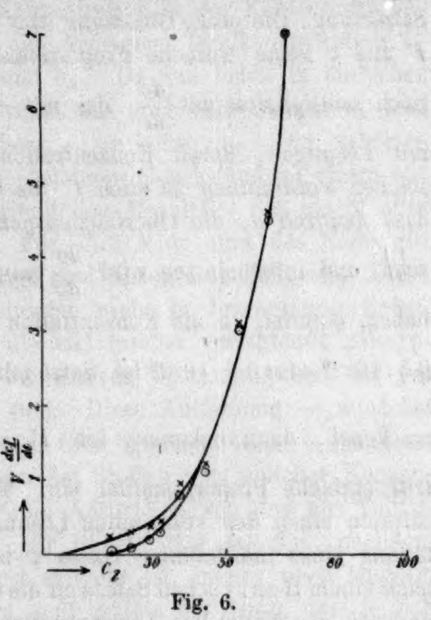


Fig. 6.

Absorption oder Adsorption?

Wie man aus den vorhergehenden Figuren sieht, geht in den ersten Stunden, in denen die Aufnahme des *Ur X* ausserordentlich rasch erfolgt und nicht Gleichung (8) gehorcht, weit mehr als 50% von der beim Endzustand vorhandenen Menge in die Kohle. Wenn wir zunächst von dem weitern langsamen Ansteigen der Zeitkurve nach dem 1. bis 2. Tag absehen, lässt sich dann der Anfang durch die Annahme einer Adsorption erklären? Zunächst würde damit im Einklang stehen die grosse Geschwindigkeit des Vorganges, denn eine schnelle Gleichgewichtseinstellung ist ja gerade, wie Freundlich u. a. gezeigt haben, ein Charakteristikum der Adsorption. Zur genauern Prüfung müssen wir uns zunächst die Gibbssche Adsorptionsgleichung etwas näher ansehen. Sie lautet: $\Gamma = \frac{-c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}$. Darin bedeutet Γ die

Konzentration an der Oberfläche des Adsorbens — also unser c_K — c die Konzentration der Lösung, σ die Oberflächenspannung an der Grenze der beiden Phasen, das wäre also hier zwischen Kohle und Salzlösung. Die obige Gleichung sagt aus, dass im allgemeinen zwischen Γ und c keine einfache Proportionalität bestehen wird, denn c ist ja noch multipliziert mit $\frac{d\sigma}{dc}$, das mit c wechselt. Nun arbeite ich aber mit Lösungen, deren Konzentration nur 10^{-10} beträgt. Bei einer solchen Verdünnung ist auch Γ, die Oberflächenkonzentration, so klein, dass dadurch σ, die Oberflächenspannung, überhaupt nicht geändert wird, und infolgedessen wird $\frac{d\sigma}{dc}$ immer den gleichen, konstanten Wert haben, einerlei, ob die Konzentration in der Lösung nun 1.10^{-10} oder $0{\cdot}5.10^{-10}$ oder $0{\cdot}1.10^{-10}$ ist. Setze ich also $\frac{d\sigma}{dc}$ in der obigen Gleichung $=$ konst., dann bekomme ich $\Gamma =$ konst. $\frac{c}{RT}$. Zwischen Γ und c tritt einfache Proportionalität ein. Wir haben also hier für die Adsorption einen den verdünnten Lösungen ganz analogen Fall. Die Verteilung eines indifferenten Gases zwischen zwei Lösungsmitteln erfolgt nach einem Henryschen Satz, weil die Gaskonzentration so gering ist, dass dadurch die Natur des Lösungsmittels nicht geändert wird. Ganz entsprechend ist es mit dem *UrX*. Es ist in so geringen Mengen in der Oberfläche, dass es deren Natur nicht ändert. Der einzige Unterschied, der in dieser Beziehung zwischen Adsorption und Lösung besteht, ist ein rein qualitativer. Eine Oberfläche wird schon durch verhältnismässig geringe Mengen fremder Stoffe beeinflusst. Infolgedessen gilt für alle Adsorptionen, die man bisher beobachtet hat, nicht das Henrysche Gesetz, sondern die Freundlichsche Formel: $\frac{x}{m} = \beta . c^{\frac{1}{p}}$.

Nehmen wir nun zunächst einmal für den Anfang der Zeitkurve eine Adsorption an, dann ist auch die Mitte und das flachverlaufende Ende leicht zu erklären. Durch die anfängliche Adsorption verteilt sich ja, wie wir eben gesehen haben, das *UrX* so, dass die Gleichung besteht: $c_L =$ konst.. c_0 [1]). Nachdem sich nun das Gleichgewicht eingestellt hat, tritt ein zweiter Vorgang in den Vordergrund: die Diffusion des *UrX* in die Kohlenmitte. Diese kann entweder ausgehen von dem

---

[1]) c_0 soll die Konzentration des *Ur X* an der Oberfläche der Kohle ausschliesslich bedeuten.

in der Oberfläche angehäuften UrX oder dem noch in der Lösung befindlichen. In beiden Fällen wird es mit einer Anfangsgeschwindigkeit diffundieren, die proportional ist c_L, und die zu dem Gleichgewicht führt: $c_L = \text{konst.}\,.\,c_M$, wo c_M die Konzentration in der Kohlenmitte bedeuten soll. Hiernach setzt sich die gemessene Totalkonzentration c_K zusammen aus zwei Gliedern, c_O und c_M. Da nun beide in einfacher Proportionalität stehen zu c_L, so muss das auch ihre Summe c_K tun, d. h. es muss die Gleichung bestehen: $c_L = \text{konst.}\,.\,c_K$. Die bisherige Erklärungsweise führt also für den Gleichgewichtszustand zu einem mit dem Experiment im Einklang befindlichen Resultat. Sie macht aber auch die Zeitkurve verständlich. Für ihre Mitte und das Ende gilt eben Gleichung (8), weil sie bedingt sind durch eine Diffusion. Diese kann aber während der ersten Stunden nicht in Erscheinung treten, weil sie da verdeckt wird durch die viel rascher verlaufende Adsorption, und infolgedessen weichen die Kurven im Anfang von der geraden Linie ab und verlaufen so steil. Diese Auffassung — zunächst Ad-, dann Absorption und zuletzt im Gleichgewicht beide — schliesst sich an an Beobachtungen, die man bei Stoffen von üblicher Konzentration gemacht hat. Davis[1]) hat die Adsorption von Jod aus Toluollösungen durch Kohle gemessen. Er findet, dass das Jod, nachdem das Adsorptionsgleichgewicht längst erreicht ist, immer noch langsam von der Kohle aufgenommen wird, und erklärt das damit, dass es sich in der Kohle löst. Ferner hat Travers[2]) ausführlich gezeigt, dass CO_2 und H_2 durch Kohle nicht nur adsorbiert, sondern auch gleichzeitig gelöst werden. Wenn man trotzdem die bisherige Erklärung nicht annehmen will, dann könnte man noch an zwei Möglichkeiten denken: 1. Das UrX ist durch die Kohle ausschliesslich adsorbiert. 2. Es ist ausschliesslich absorbiert. Beides ist aber unwahrscheinlich. Denn gegen Fall 1. spricht die Tatsache, dass auch noch nach zweiwöchentlichem Schütteln UrX in die Kohle wandert. So langdauernde Adsorptionen sind aber noch nie beobachtet worden. Bei 2. kann man nicht erklären, warum Gleichung (8) nicht direkt von Anfang an gilt.

Schliesslich mag man noch fragen, ob vielleicht die radioaktive Ladung des UrX — da es aus Uran durch Verlust eines positiven Teilchens entstanden ist, sollte es negativ sein — bei der Adsorption eine Rolle spielt. Auf diese Frage werfen einiges Licht Versuche, die ich im nächsten Teil beschreiben will.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **91**.

[2]) Proc. Roy. Soc. London **78**.

Die Beeinflussung der Adsorption durch andere radioaktive Körper.

Die Versuche, die ich bis jetzt mitgeteilt habe, sind alle ausgeführt mit Urannitratlösungen, aus denen das *Ur X* schon einmal entfernt worden war. Nach dem Schütteln mit der Kohle waren sie ungefähr vier Monate stehen gelassen worden. In der Zeit wuchs das *Ur X* allmählich wieder bis zum radioaktiven Gleichgewicht. Obwohl ich nun das Urannitrat zu ganz verschiedenen Zeiten von Merck bezog, zeigten alle Lösungen genau die gleiche Endaktivität 4·7 Minuten und verhielten sich auch der Kohle gegenüber vollkommen gleich.

Das war aber nicht so, wenn ich das Urannitrat direkt so, wie es von Merck kam, verwendete. Zwar besass es auch genau die Aktivität 4·7. Das *Ur X* wurde ebenfalls zuerst schnell, dann langsam von der Kohle aufgenommen, und im Gleichgewicht bestand die Gleichung: $\frac{c_L}{c_K} = \text{konst}$. Aber der Wert des Bruches $c_L : c_K$ war bei „frischem“ Urannitrat immer grösser als bei dem mit Kohle schon einmal behandelten und wechselte ausserdem noch bei dem frischen für verschiedene Urannitratproben von Fall zu Fall. Als Beleg hierfür will ich zunächst einige Resultate mitteilen und zur Unterscheidung die einzelnen Urannitrate mit I, II usw. bezeichnen. Sie sind also alle mit Kohle noch nicht in Berührung gewesen. Im übrigen sind die Versuche aber genau so ausgeführt wie die frühern.

Tabelle 19. (Zeitkurve.)

Urannitratlösung I. 0·55-norm. A.-K. = 100. $m = 27{\cdot}2$. $V = 2$.

Sch.	*A*	c_L	q_L
0	4·7	100	200
0·5	6·9	68	136
3	8·9	53	106
12	12·5	38	76
18	13·7	34	68
67	17·7	27	54
90	18·8	25	50
190	22·0	21	42
230	22·9	20	40

Wenn man diese Zahlen aufträgt, bekommt man eine Kurve, die denen im vorigen Abschnitt (Fig. 2) durchaus ähnlich ist. Aber während $c_L : c_K$ nach 230 Stunden ungefähr $= 1{\cdot}5$ sein sollte, kommen wir auf Grund von Tabelle 19 zu dem Wert 3·3, also zu mehr als dem doppelten. Dass das nicht nur für die eine spezielle Kohlenmenge gilt, beweisen die folgenden Versuche.

Tabelle 20.

Urannitratlösung I. 0·55-norm. A.-K. = 100. $V = 2$.

m	A	c_L	c_K	$c_L : c_K$	*Sch.*
4·0	7·8	60	20	3·0	230
7·0	9·5	50	14	3·6	„
13·0	15·0	31	10	3·1	„
27·2	22·9	20	5·9	3·3	„

Also das Gesetz $c_L : c_K =$ konst. ist gewahrt, aber die Konstante hat den abnorm hohen Wert 3·3. Ähnlich verhielt sich eine andere, ebenfalls „frische" Lösung.

Tabelle 21.

Urannitratlösung II. 0·55-norm. A.-K. = 100. $V = 2$.

m	A	c_L	c_K	$c_L : c_K$	*Sch.*
3·6	6·5	72	16	4·5	230
11·2	9·6	50	9	5·5	„
28·2	17·8	26	5	5·2	„
52·7	33·0	14	3·2	4·5	„

Hier ist also $c_L : c_K$ noch höher = 5·5. Endlich habe ich bei Urannitrat I die Konstante für verschieden konzentrierte Uranlösungen bestimmt und dabei folgende Zahlen erhalten. Die angegebenen Werte sind immer das Mittel aus vier Messungen.

Tabelle 22.

Urannitrat I.

Norm. d. *Ur N*	A.-K.	$c_L : c_K$
0·55	100	3·3
0·28	50	1·0
0·18	33·3	0·35
0·14	25	0·25

Man vergleiche nun damit Tabelle 14, oder, um es noch anschaulicher zu machen, habe ich die eben angegebenen Werte in Fig. 4 eingetragen. Da zeigt sich, dass die Konstante für frische Lösungen in ganz ähnlicher Weise von der Konzentration des Urans abhängig ist, als für schon einmal benutzte. Endlich bekam ich noch ein Urannitrat III in die Hand, bei dem sogar das Gesetz: $c_L =$ konst.$\,.\,c_K$ nicht mehr galt.

Tabelle 23.

Urannitrat III. 0·55-norm. A.-K. = 100. $V = 2$.

m	A	c_L	c_K	$c_L : c_K$	*Sch.*
54·2	27·4	17·4	3·0	5·8	230
16·7	12·6	40	7·0	5·7	„
13·6	11·3	41	8·4	4·9	„
9·9	9·4	50	10·0	5·0	„
2·3	6·0	78	20·0	3·9	„

$c_L : c_K$ sinkt mit steigendem c_L.

Woher kommen nun diese merkwürdigen Störungen und Verschiebungen des Gleichgewichtes? Zuerst glaube ich, dass das Uran daran schuld sei. Eine Urannitratlösung ist bekanntlich hydrolysiert, reagiert sauer, und ich hielt es für möglich, dass die frischen Lösungen etwas mehr Salpetersäure enthielten als die alten, bei denen ein Teil der Säure beim Eindampfen nach dem Behandeln mit Kohle entwichen sein mochte[1]). Ich bestimmte infolgedessen in den verschiedenen Urannitraten die Salpetersäure quantitativ, fand aber, dass alle genau die gleiche, und zwar die nach der Formel $UrO_2(NO_3)_2$ verlangte Menge Säure enthielten. Um ganz sicher zu gehen, machte ich aber auch noch folgende Versuche: Ich stellte mir vier in bezug auf altes Urannitrat 0·55-norm. Lösungen her, von denen ausserdem noch enthielt die erste 3% HNO_3, die zweite 5% HNO_3, die dritte 3% KOH, die vierte 5% KOH. Für diese bestimmte ich durch je vier Messungen die Adsorptionskonstante. Das Resultat war:

Tabelle 24.

Art der Lösung	$c_L : c_K$
0·55-norm. $Ur\,N + 3\%\,HNO_3$	1·5
0·55-norm. $Ur\,N + 5\%\,HNO_3$	1·5
0·55-norm. $Ur\,N + 3\%\,KOH$	1·5
0·55-norm. $Ur\,N + 5\%\,KOH$	1·5

Also durch Zufügen von Säure oder Alkali wird $c_L : c_K$ überhaupt nicht geändert, und infolgedessen konnte hier unmöglich der Grund für das merkwürdige Verhalten der frischen Lösungen liegen. Da ferner das Urannitrat von fremden Beimengungen absolut frei war, so war nur noch eine Erklärung wahrscheinlich: Frisches Urannitrat enthält ausser dem *Ur X* noch einen oder mehrere andere radioaktive Bestandteile, die die Adsorption beeinflussen. Beim alten Urannitrat sind sie durch die erste Behandlung mit Kohle entfernt, und infolgedessen wird dann das *Ur X* in „normaler" Weise adsorbiert. Wenn dem so ist, dann sollte man zunächst erwarten, dass altes und frisches Urannitrat eine verschiedene, und zwar das letztere eine höhere Aktivität zeigen. Nun habe ich aber schon früher erwähnt, dass die Aktivität beider genau = 4·7 war. Aber die radioaktiven Verunreinigungen gaben vielleicht nur α-Strahlen aus, und deswegen waren sie bisher meiner Beobachtung entgangen. Ich verglich deswegen die Aktivität der beiden Uranpräparate in einem Elektroskop, wo die α-Strahlen nicht durch ein

[1]) Unter „alten" Lösungen verstehe ich solche, deren *Ur X* schon einmal mit Kohle entfernt worden war, also die des vorigen Abschnittes; unter „frischen" solche, die zum erstenmal mit Kohle in Berührung kommen.

Papier absorbiert wurden, sondern voll zur Geltung kamen. Aber auch dann waren sie vollkommen einander gleich. Das frische und alte Urannitrat besassen genau dieselbe α- und β-Aktivität. Nun war noch eine Möglichkeit vorhanden. Die Mengen der beigemengten Radioelemente, die die Adsorption stören, sind so gering, dass die Aktivitätsmessung nicht empfindlich genug ist, um sie nachzuweisen. Da mir also hier das Elektroskop nichts helfen konnte, versuchte ich zunächst folgenden Weg. War die Verunreinigung eine Emanation, dann musste es möglich sein, sie durch Kochen wenigstens teilweise zu entfernen, und dann musste dadurch die Adsorptionskonstante sich ändern. Ich erhitzte also von zwei Proben Urannitrat I die eine zwei Tage auf dem Wasserbad, die andere kochte ich drei Stunden und bestimmte dann für beide $c_L : c_K$. Ich fand:

Tabelle 25.

Urannitrat I, 0·55-norm.

Art der Lösung	$c_L : c_K$ [1]
Ohne Erhitzen	3·3
Nach dreistündigem Kochen	2·5
Nach mehrtägigem Erwärmen auf dem Wasserbad	2·5

Dasselbe tat ich für Urannitrat II:

Tabelle 26.

Urannitrat II, 0·55-norm.

Art der Lösung	$c_L : c_K$
Ohne Erhitzen	5·0
Nach dreistündigem Kochen	4·0
Nach zweitägigem Erwärmen auf dem Wasserbad	4·0

Meine Erwartung bestätigte sich also in der Tat aufs beste. Durch Kochen wurde $c_L : c_K$ verändert, und zwar auch in dem richtigen Sinne: es sank. Dass es in beiden Fällen nicht auf den in Abschnitt I erhaltenen Wert 1·5 herabgeht, ist auch nicht verwunderlich. Denn ausser einer Emanation können ja auch noch andere Radioelemente vorhanden sein, die eben durch Kochen nicht entfernbar sind. Nach diesem ermutigenden Ergebnis hatte ich nunmehr die Hoffnung, auf einem unzweideutigerem Wege zur Bestätigung der obigen Auffassung zu kommen. Denn, wenn wirklich die Adsorption des Uran X so ausserordentlich stark durch die Gegenwart winziger Mengen anderer Radioelemente gestört wird, dann musste sie erst recht beeinflusst werden, wenn ich beispielsweise dem Urannitrat eine auch im Elektroskop nachweisbare Menge Thoriumsalz zusetzte. Das habe ich bei den folgenden Ver-

[1]) Es ist immer wieder das Mittel aus je vier Bestimmungen genommen.

suchen getan. In einer 0·55-norm., alten Lösung fügte ich auf 10 ccm 0·05 g Thoriumsulfat zu. Die Aktivität betrug infolgedessen nicht mehr 4·7, sondern war auf 4·5 gestiegen. Die Adsorptionsversuche ergaben:

Tabelle 27.

$V = 2.$

m	A	c_K
33·1	4·5	0
20·7	4·6	0
7·5	4·5	0
2·8	4·5	0

Also durch die Gegenwart des Thoriumsulfats wird die Adsorption des Uran X nicht nur beeinflusst, sie wird sogar vollständig verhindert. Obwohl ich Kohlenmengen bis zu 33·1 mg angewandt habe, die unter normalen Umständen beinahe alles $Ur\,X$ aus der Lösung an sich reissen, bleiben sie bei der Gegenwart des Thoriums vollkommen aktiv. Dieses ausserordentlich merkwürdige Resultat hielt ich für so wichtig, dass ich zunächst den einwandfreien Beweis dafür zu erbringen suchte, dass das Thorium wirklich auf Grund seiner Radioaktivität die Adsorption verhindert. Zu dem Zweck machte ich erstens Versuche mit derselben Uranlösung, die aber auf je 10 ccm 0·1 g Thoriumnitrat enthielt. Die Aktivität betrug 4·0.

Tabelle 28.

$V = 2$

m	A	c_K
65·6	4·1	0
17·4	4·1	0
11·8	4·0	0
2·7	4·0	0

Also genau das gleiche Ergebnis wie oben. Damit war gezeigt, dass nicht etwa das Sulfation die Störung bedingte. Hierauf mass ich die Adsorption derselben Uranlösung + 0·1 g Aluminiumsulfat, also ohne Zusatz von Thorium. Vier Messungen mit verschiedenem m ergaben in bester Übereinstimmung den alten Wert 1·5 für $c_L : c_K$. Aluminiumsulfat ändert demnach am Gleichgewicht gar nichts, und ebenso wenig tun es HNO_3 und KOH, wie die Tabelle am Anfang dieses Abschnittes zeigt. Nun könnte man vielleicht noch sagen, dass das Thorium zwar fraglos hier eine ihm speziell eigentümliche Wirkung ausübt, dass dies aber deswegen noch nicht eine Folge seiner Radioaktivität zu sein braucht. Auch den Einwand widerlegte ich durch das folgende Experiment. In die Urannitratlösung leitete ich über Nacht einen Luftstrom, der über festes Thoriumnitrat strich, also Thoriumemanation ent-

hielt und damit die Lösung infizierte. Die Menge Thoriumemanation, die auf diese Weise dem Urannitrat zugeführt wurde, war aber so gering, dass ich sie mit dem Elektroskop nicht nachweisen konnte, denn die Aktivität meiner Lösung war konstant = 4·7 geblieben. Die Adsorptionsversuche ergeben aber:

Tabelle 29.

$V = 2$. *Sch.* = 230.

m	A	c_L	c_K	$c_L : c_K$
27·0	33	14	6·4	2·2
14·2	16·0	30	10·0	3·0
7·0	9·8	48	14·8	3·2
4·4	8·0	59	18·5	3·2

$c_L : c_K$ ist also durch das Einleiten der Thoriumemanation, d. h. also durch die Anwesenheit geringer Spuren anderer Radioelemente gestiegen von 1·5 auf 3·0, demnach gerade das Doppelte. Um es noch einmal zu wiederholen, nach dem Durchsaugen der emanationshaltigen Luft konnte ich keine Zunahme in der Aktivität der Lösung nachweisen. Sie war = 4·7 geblieben. Dieses Urannitrat verhielt sich demnach genau so, als die „frischen“ in den Tabellen 20—23 beschriebenen. Bei ihnen war ja auch die Aktivität = 4·7, und darin unterschieden sie sich nicht von den alten. Da ich nun weiss, dass in Tabelle 29 die Verschiebung von $c_L : c_K$ nur von der Thoriumverunreinigung herrühren kann, so schliesse ich daraus, dass die Anomalie der frischen Urannitrate die gleiche Ursache hat, dass sie ebenfalls verunreinigt sind. Entschieden das Merkwürdigste dieser Adsorptionsstörung ist ihre Empfindlichkeit. Sie wird hervorgerufen durch die winzigsten Mengen anderer Radioelemente, Mengen, die so klein sind, dass ich sie — wenigstens bei meiner Anordnung — nicht einmal mit dem Elektroskop nachweisen konnte. Das ist ausserordentlich wichtig für die Erkennung neuer, bisher noch unbekannter Zerfallsprodukte. Denn ich kann jetzt sagen, wenn ich zwei Uranpräparate vor mir habe, die nach elektrischen Messungen genau die gleiche Aktivität besitzen, aber für das *Ur X* einen verschiedenen Adsorptionskoeffizienten haben, dass wenigstens das eine Präparat ausser *Ur X* noch ein anderes Radioelement enthalten muss, dass es unreiner sein muss, als das andere. Das führt uns nun auch zur Erklärung einer bisherigen, experimentellen Erfahrung. Jeder, der einmal versucht hat, Radioelemente mittels einer der vielen Adsorptionsmethoden abzuscheiden, weiss, wie stark der Erfolg des Versuches ohne irgendwelchen ersichtlichen Grund von Fall

zu Fall schwankt. Man hat das bisher damit erklären wollen, dass eine Adsorption an sich vorläufig noch etwas ganz Undefiniertes sei und von allen möglichen, äussern Zufälligkeiten abhänge. Im vorhergehenden Abschnitt habe ich demgegenüber gezeigt, dass man auch bei gar nicht sonderlich sorgfältigem Arbeiten scharf reproduzierbare Werte für die Adsorption des *UrX* erhält. Das wird aber sofort anders, sobald die Lösung radioaktiv nicht rein ist, dann kann man über die Wirksamkeit eines Adsorbens überhaupt nichts mehr voraussagen, in dem einen Fall mag es ausgezeichnet wirken, in dem andern überhaupt nicht. Nun hat man es aber, wenn man ein Glied der Radium-, Thorium- oder Aktiniumreihen konzentrieren will, immer mit stark verunreinigten Lösungen zu tun, da in allen drei Gruppen sehr kurzlebige Elemente vorkommen, deren Zersetzungsprodukte sehr bald in merklicher Konzentration vorhanden sein werden, wenn sie auch vielleicht im Anfang, als man die Lösung frisch hergestellt hatte, gar nicht darin enthalten waren. Man sieht, es kann sogar kommen, dass man heute beispielsweise das Radium *A* mit Bariumsulfat ausgezeichnet abscheiden kann, und morgen wirkt das gleiche Absorbens in der gleichen Lösung überhaupt nicht mehr. Während des einen Tages ist eben irgend ein anderes Radioelement neu gewachsen, und das verschiebt das Gleichgewicht vollständig. Welcher Art werden nun bei dem frischen Urannitrat die Verunreinigungen sein? Am wahrscheinlichsten sind Zerfallsprodukte des *UrX*. Das würde auch mit meinen experimentellen Resultaten am besten stimmen. Denn da die Präparate, bevor ich sie in die Hand bekam, bei Merck jedenfalls verschieden lange auf Lager gelegen haben, so wechselte je nach deren Alter die Konzentration dieser Beimengungen, und infolgedessen bekam ich bei Urannitrat I den Adsorptionskoeffizienten 3·3, bei Urannitrat II 5·0 usw., jedesmal einen verschiedenen. Durch die erste Behandlung mit Kohle wurden alle diese Verunreinigungen entfernt. Die Lösungen — das ursprüngliche Urannitrat I, II usw. — blieben gleichmässig vier Monate stehen. Währenddessen wuchsen die Nachkommen des *UrX* zwar wieder, aber in der gleichen Zeit in allen Präparaten um gleich viel, und deswegen hatten dann alle alten Lösungen den gleichen Adsorptionskoeffizienten 1·5. Ausserdem folgt auf das *UrX* jedenfalls ein ziemlich langlebiges Element, so dass in unserm Fall vier Monate eine relativ kurze Zeit ist, in der sich in der Lösung — ausser dem Wachsen von *UrX* — nicht viel geändert hat. Aber trotzdem, ganz rein sind die alten Lösungen auch nicht. Das kann man auch experimentell damit belegen, dass durch Kochen ihr Adsorptionskoeffizient ebenfalls etwas geändert

wird, und zwar steigt er von 1·5 auf 1·8—2·0, ein Zeichen, dass vorher Spuren einer Emanation vorhanden waren.

Nun habe ich bisher stillschweigend die Annahme gemacht, dass nach dem *UrX* unmittelbar noch einige radioaktive Elemente folgen. Ist das rein hypothetisch, oder lassen sich dafür auch einige Stützen bringen? In der Beziehung kamen mir einige Arbeiten sehr gelegen, die Soddy kürzlich in „Nature"[1]) veröffentlicht hat. Soddy hat aus 50 kg Urannitrat ein ausserordentlich starkes *UrX*-Präparat hergestellt und in ihm ein α-Strahlen ausgebendes, bis jetzt noch unbekanntes direktes Zersetzungsprodukt des Uran *X* nachgewiesen. Ebenso fand vor ihm schon Boltwood[2]), dass man aus reinem Urannitrat nach vier Jahren ein inzwischen neu entstandenes Element abscheiden kann. Meine obige Annahme findet also in diesen Experimenten eine schöne Bestätigung.

Auf die Frage, wie man sich die gegenseitige Beeinflussung der Radioelemente bei der Adsorption zu denken hat, will ich hier nur kurz eingehen. Denn darüber kann man vorläufig nur Vermutungen anstellen, denen jeder experimentelle oder theoretische Beleg fehlt. Eine Erklärung wäre vielleicht die folgende. Man weiss, dass die Oberfläche der Kohle Salzlösungen gegenüber elektrisch geladen ist, sagen wir einmal in unserm Fall positiv. Das Uran *X* ist bei seiner Geburt negativ, und infolgedessen wird es von der Kohle angezogen, adsorbiert. Ist nun in der Lösung noch ein anderes Radioelement, das eine positive Ladung hat, dann kann das *UrX* sich auch mit dem zu einem Neutralkörper vereinigen. Sobald es aber elektrisch nicht mehr geladen ist, fällt die Attraktion der Kohle weg, es wird nicht mehr adsorbiert. Einfacher und wahrscheinlich richtiger wäre eine andere Annahme. Denken wir uns zwei Körper *A* und *B*, die getrennt voneinander in je dem gleichen Lösungsmittel gelöst sind, und von denen man gefunden hat, dass *A* stärker durch Kohle adsorbiert wird, als *B*. Lässt man nun die Kohle in einer Lösung wirken, die ein Gemisch von *A* und *B* enthält, dann zeigt sich, wie schon mehrfach nachgewiesen worden ist, dass in dem Fall *A* ausschliesslich an die Oberfläche geht, und *B*, das früher schwächer adsorbierte, daraus vollständig verdrängt. Genau so mag das nun in unserm Fall sein. Das *Th*-Element wird stärker adsorbiert, als das *UrX*, und infolgedessen wird das letztere von der Kohle überhaupt nicht aufgenommen, sobald ein Gemisch der beiden Radioelemente in der Lösung ist. Entfernt man

[1]) 28. Januar und 11. März.
[2]) Amer. Journ. Science **25**.

aber das Thorium aus der Lösung, so dass sie nur noch *UrX* enthält, dann wird dieses sich auch an der Oberfläche konzentrieren können, d. h. adsorbiert werden. Aber, wie gesagt, auf die Erklärungsversuche lege ich gar kein Gewicht, da sie verfrüht sind. Aber deswegen kann man auch noch nicht sagen, welche Radioelemente das *UrX* an der Adsorption hindern werden, und welche nicht. Dass da Unterschiede vorhanden sind, ist sicher. Um beispielsweise die Wirkung der Thoriumemanation im obigen Versuch mit Uran zu erreichen, muss man eine Uranmenge zusetzen, deren α-Aktivität vielmal grösser ist, als die der Emanation. Das Uran scheint eben — wenigstens auf Grund seiner Aktivität — auf die Adsorption nur wenig Einfluss zu haben. Zu einem gewissen Grad ist er aber doch wohl vorhanden, denn es ist merkwürdig, dass bei der Urankonzentration *O* das Gleichgewicht so ganz auf seiten der Kohle liegt. Da ich deswegen vermutete, dass die Verteilung des *UrX* zwischen Flüssigkeit und Kohle ohne die Gegenwart von Uran anders ausfallen und Neues bringen werde, habe ich noch die Versuche des folgenden Abschnitts ausgeführt.

Die Verteilung des Uran *X* zwischen Kohle und einer Flüssigkeit, in der sich kein Uran befindet.

Zuerst muss ich etwas auf die Versuchsmethode eingehen, die notwendigerweise von der bisherigen verschieden ist. 0·5—1 g Kohle schüttelte ich mit einem Liter ungefähr halbnormalen Urannitrats für mehrere Tage, filtrierte dann ab, wusch die Kohle gründlich aus, so dass keine Spur Uran mehr nachzuweisen war, und trocknete sie dann bei etwas über 100°. Bei dem obigen Mengenverhältnis von Kohle und Lösung blieben in letzterer nach dem Eintritt des Gleichgewichtes ca. 5% des *UrX*, also noch ein gut nachweisbarer Rest zurück. Der weitaus grösste Teil befand sich in der Kohle. Hiervon wog ich gleiche Mengen, sagen wir 100 mg ab, mischte sie sehr sorgfältig mit je 1·50 g festem Chlornatrium, so dass es ganz einförmig hellgrau war, und bestimmte nun die Aktivität dieses Gemisches im Elektroskop in genau der gleichen Weise, wie früher die des festen Urannitrats. Die verschiedenen Messungen stimmten innerhalb weniger als 1% miteinander überein. Das *UrX* ist also in der Kohle vollkommen gleichmässig verteilt, und ich wäge es sozusagen mit ihr ab. Sagen wir nun, ich habe gefunden, dass die Aktivität von 10 mg der Kohle 4·0 beträgt. Dieselbe Menge bringe ich darauf zusammen mit einer verdünnten HCl-Lösung, filtriere nach einigem Umschütteln ab, setze zum Filtrat 1·50 g $NaCl$, dampfe ein, wobei auch die Salzsäure weggeht, und be-

stimme dann die Aktivität des festen Chlornatriums. Gesetzt, sie sei = 6·0. Dann heisst das: von der ursprünglichen *UrX*-Menge sind $100 \cdot \frac{4 \cdot 0}{6 \cdot 0} = 66 \cdot 6\,\%$ aus der Kohle in die Lösung gegangen, oder wenn ich die Gleichung in allgemeinerer Form schreibe:

$$\text{Prozent in Lösung} = 100 \cdot \frac{\text{Totalaktivität}}{\text{Lösungsaktivität}}.$$

Unter „Totalaktivität“ ist darin die Aktivität der noch unbenutzten Kohle, unter „Lösungsaktivität“ die der abfiltrierten Lösung verstanden. Nun könnte man gegen die Methode einwenden, dass ich im ersten Fall die Aktivität messe in Gegenwart, im zweiten Fall unter Ausschluss von 10 mg β-Strahlen adsorbierender Kohle. Man darf aber nicht vergessen, dass beide Male das *UrX* verteilt ist in 1·50 g festem Chlornatrium, und, wie es nichts ausmacht, ob ich einmal 1·50 g *NaCl*, das andere Mal 1·51 g verwende, ebensowenig kommt es in Betracht, wenn bei der ersten Messung zu der grossen Menge Chlornatrium noch 0·01 g Kohle kommt.

Zuerst machte ich nun Versuche mit reinem Wasser. Aber obwohl ich grosse Mengen Kohle und demnach auch viel *UrX* verwandte und sie für verschieden lange Zeiten mit 100 ccm Wasser schüttelte, nach dem Eindampfen war nie irgend welche Aktivität nachzuweisen. Alles *UrX* blieb in der Kohle. Genau so verhielten sich Lösungen von $NaNO_3$, sie wurden nie aktiv. Anders war es dagegen mit Säuren und Basen. Die nehmen, wenn sie nur einigermassen konzentriert sind, beinahe alles *UrX* aus der Kohle wieder heraus. Besonders gut habe ich hier die Salzsäure untersucht, und darüber will ich nun zunächst berichten. Die erste Frage war wieder die: Haben wir es mit Gleichgewichten zu tun, und in welcher Zeit werden sie erreicht?

Die folgenden drei Tabellen enthalten daher Zeitversuche. Für jede wurde eine frisch hergestellte *UrX*-Kohle benutzt. Von ihr wurden je 7—8 gleiche Proben abgewogen und alle bis auf eine zur selben Zeit mit der gleichen Flüssigkeitsmenge von der gleichen *HCl*-Konzentration zusammengebracht, und dann nach verschieden langem Schütteln auf ihre Lösungsaktivität untersucht. An der noch übrig gebliebenen Kohlenprobe wurde die Totalaktivität bestimmt. Diese sinkt von Tag zu Tag, weil das *UrX* stirbt. Aber da man die Lebenskonstante kennt, kann man aus der Messung am ersten Tag die Totalaktivität für jede beliebige spätere Zeit berechnen.

Tabelle 30.

12·0 mg *Ur X*-Kohle + 50 ccm 0·48-norm. *HCl*-Lösung.

Sch	T.-A.	L.-A.	% i. L.
1	10·7	22·5	47·5
23	11·0	23·2	47·4
48	11·3	22·3	50·5
96	12·0	24·1	50·0
240	14·7	30·0	49·0
380	17·6	34·0	50·0
500	20·5	40·1	50·0

Tabelle 31.

6·0 mg *Ur X*-Kohle + 100 ccm 1·90-norm. *HCl*-Lösung.

Sch	T.-A.	L.-A.	% i. L.
1	12·5	16·9	73
24	13·0	14·9	87
75	14·0	16·8	82
150	15·2	19·0	80
260	18·0	22·0	82
480	24·0	29·0	83

Tabelle 32.

20·0 mg *Ur X*-Kohle + 15 ccm 2·1-norm. *HCl*-Lösung.

Sch	T.-A.	L.-A.	% i. L.
2	2·5	10	25
24	2·6	8·7	30
27	2·75	9·1	30
150	3·05	10·1	30
240	3·5	13·0	27
360	4·0	16·0	25

Alle drei Tabellen zeigen übereinstimmend, dass mindestens schon nach einem Tag der Ausdruck „% i. L.“ konstant wird, d. h. dass kein *Ur* X mehr von Kohle zur Lösung übergeht, Gleichgewicht demnach erreicht ist. Hier besteht also ein sehr charakteristischer Unterschied gegenüber den frühern Versuchen mit Urannitrat. Denn dort stieg ja die Zeitkurve ganz allmählich an und wurde erst horizontal nach ungefähr 10 Tagen. Der hier vorliegende Fall, dass das Gleichgewicht schnell eintritt, hat theoretisch den grossen Vorteil, dass Störungen, die durch das Absterben des *Ur* X etwa hervorgerufen werden könnten, ähnlich der früher erwähnten „radioaktiven Rückwanderung“, gar nicht mehr in Betracht kommen, denn die machen sich ja nur da bemerkbar, wo es sich um viel geringere Geschwindigkeiten handelt. Die Messungen der drei Tabellen sind ausgedehnt über ein Zeitintervall von ca. 22 Tagen. Währenddessen sinkt die ursprünglich vorhandene *Ur* X-Menge auf die Hälfte. Man sieht das ja auch an den angegebenen Totalaktivitäten. Da nun der Prozentsatz, der sich in Lösung befindet, in dieser Zeit konstant bleibt, wird die Konzentration des *Ur* X in der

Lösung, und ebenso in der Kohle nach drei Wochen gleichfalls nur noch halb so gross sein. Trotzdem besteht auch jetzt noch Gleichgewicht, denn es passiert ja kein *UrX* von Kohle zu Lösung oder umgekehrt. Wir wollen nun die Gleichgewichtsgleichung für den ersten Tag zunächst in der allgemeinen Form schreiben: $c_L = f.c_K$, wo f besagen soll, dass c_L eine vorläufig noch beliebige Funktion von c_K ist. Nach 22 Tagen ist c_L auf c_L^1 und c_K auf c_K^1 gesunken, und die obige Gleichung lautet: $c_L^1 = f.c_K^1$. Aber c_L^1 ist $= c_L:2$ und $c_K^1 = c_K:2$. Infolgedessen ist f in beiden Fällen gleich, d. h. es ist eine von c_L und c_K unabhängige Konstante. Also schon aus den drei Zeittabellen folgt, dass auch für die Verteilung des *UrX* zwischen Kohle und Salzsäurelösungen das Gesetz bestehen muss: $c_L = \text{konst.}.c_K$.

Doch es ist noch eine Möglichkeit vorhanden. Es könnte auch sein, dass sich nur ein Teil des *UrX* in der Kohle überhaupt am Gleichgewicht beteiligte. Nehmen wir also einmal an, c_K setze sich zusammen aus zwei Summanden, c_K^1 und c_K^2:

$$c_K = c_K^1 + c_K^2.$$

c_K^1 wird verteilt nach einem Henryschen Satz zwischen Salzsäure und Kohle, c_K^2 bleibt vollkommen in der Kohle zurück, verändert sich nicht, wenn ich auch noch soviel Flüssigkeit anwende. Ich schreibe also $c_K^2 = K$, wo K eine Konstante bedeutet und demnach lautet die obige Gleichung:

$$c_K = c_K^1 + K.$$

Fig. 7.

Nach Einstellung des Gleichgewichts besteht zwischen c_L und c_K^1 die Gleichung:

$$c_L = \text{konst.}.c_K^1.$$

Nun messe ich aber nicht c_K^1, sondern c_K. Führe ich deshalb die obige Beziehung hier ein, dann erhalte ich:

$$c_L = \text{konst.}.(c_K - K). \quad (10)$$

Auch diese Gleichung genügt den obigen Zeittabellen ebenso gut, wie der einfache Henrysche Satz. Wir werden aus den nun kommenden Messungen sehen, dass sie tatsächlich für die Säurelösungen gilt.

Hier ist nun wieder bei allen Versuchen gleichmässig lange geschüttelt, und zwar etwa zwei Tage. Für jede Reihe wurde eine besondere *Ur X*-Kohle hergestellt, die Totalaktivität einer bestimmten Menge gemessen, und daraus die der zu den einzelnen Versuchen verwandten berechnet. Die Lösungsaktivität bestimmte ich in der oben beschriebenen Weise und erhielt daraus $^0/_0$ i. L. und $^0/_0$ i. K. Endlich c_K setzte ich in jeder Tabelle für die noch unbenutzte Kohle = 100. Infolgedessen wird $c_K = {}^0/_0$ i. K., c_L ist $= \frac{m \,.\, {}^0/_0 \text{ i. L.}}{V}$, *m* geht hier ein, weil es ja proportional der *Ur X*-Menge ist. Am Kopf jeder Tabelle ist ausserdem noch die Konzentration der Salzsäure angegeben.

Tabelle 33.

0·16-norm. *HCl*-Lösung.

V	*m*	T. A.	L. A.	$^0/_0$ i. L.	$^0/_0$ i. K.	c_L	c_K
2	25·2	7·3	42·5	17·5	82·5	220	83
2	17·2	10·8	55	20	80	172	80
10	22·4	8·3	31	27	73	59·4	73
10	8·8	20·8	70	30·0	70	26·4	70

Tabelle 34.

0·48-norm. *HCl*-Lösung.

V	*m*	T. A.	L. A.	$^0/_0$ i. L.	$^0/_0$ i. K.	c_L	c_K
1	32·8	3·7	12·7	30	70	990	70
2	24·6	5·0	10·4	48	52	590	52
2	7·3	16·9	26·0	65	35	237	35
2	46·1	2·7	6·9	39	61	900	61
1	47·7	2·6	10·5	25	75	1200	75
8	18·0	6·8	9·9	69	31	155	31
10	10·6	11·6	16·3	71	29	75	29

Tabelle 35.

0·74-norm. *HCl*-Lösung.

V	*m*	T. A.	L. A.	$^0/_0$ i. L.	$^0/_0$ i. K.	c_L	c_K
1	77·6	0·86	4·0	21·5	78·5	1640	78·5
1	34·8	1·95	6·2	31	69	1090	69
2	37·3	1·82	4·5	40·5	59·5	750	59·5
2	24·3	2·8	6·2	45	55	540	55
4	29·7	2·2	4·6	47·8	52·2	360	52·2
5	19·7	3·3	6·2	53	47	210	47
10	13·2	5·1	9·0	57	43	75	43

Tabelle 36.

1·20-norm. *HCl*-Lösung.

V	*m*	T. A.	L. A.	$^0/_0$ i. L.	$^0/_0$ i. K.	c_L	c_K
1	72·9	2·4	7·3	33	66	2410	66
2	29·1	6·1	10·9	56	44	810	44
4	25·2	7·1	10·7	65	35	400	35
10	20·2	8·9	11·1	81	19	160	19

Tabelle 37.

1·90-norm. HCl-Lösung.

V	m	T. A.	L. A.	% i. L.	% i. K.	c_L	c_K
1	59·9	1·02	2·0	50	50	3000	50
2	27·5	2·2	3·0	73	27	1040	27
1	91·0	0·67	1·5	45	55	4100	55
1	33·7	1·80	3·0	60	40	2040	40
4	5·2	11·8	13·3	81	19	105	19
2	16·0	3·82	4·8	79	21	630	21

Wenn wir nun wieder als Abszisse c_K und als Ordinate c_L auftragen, dann liegen die Punkte der obigen Tabellen auf je einer Geraden. Die beginnt aber nicht am Koordinatenanfangspunkt, sondern schneidet c_K schon vorher, entsprechend der Gleichung:

$$c_L = \text{konst.}\,(c_K - K).$$

Für $c_L = 0$ ist $c_K = K$, gleich dem Abschnitt auf der Abszissenachse. Letzteres wechselt ziemlich regellos mit der Säurekonzentration, im Durchschnitt sinkt es mit steigendem HCl, wie man hier aus der Zusammenstellung sehen kann.

Tabelle 38.

Konzentration von HCl	K
0·16	68
0·48	28
0·74	40
1·20	28
1·90	18

Es scheint also fast so, als ob bei noch höherer HCl-Konzentration $K = 0$ würde, und damit die obige Gleichung in einen gewöhnlichen Henryschen Satz überginge. Eine schärfer ausgesprochene Abhängigkeit besteht für das „konst." der obigen Gleichung, d. h. die Neigung der geraden Linien gegen die Abszissenachse.

Tabelle 39.

Konzentration von HCl	konst.
0·16	28
0·48	44
0·74	72
1·20	120
1·90	200

Je grösser also die Säurekonzentration ist, um so steiler verläuft die Gerade, d. h. um so mehr geht das $Ur\,X$ aus der Kohle zurück in die Lösung.

Das in den obigen Tabellen enthaltene Zahlenmaterial reicht natürlich bei weitem nicht aus, um eine bestimmte Vorstellung zu gewinnen

von dem, was sich hier zwischen dem *Ur X* in der Kohle und der Salzsäure abspielt. Auch schon deswegen nicht, weil die Zahlen in Tabelle 33—37 nicht streng miteinander vergleichbar sind. Denn ich konnte aus äussern Gründen nicht alle Versuche mit der gleichen *Ur X*-Kohle ausführen, sondern benutzte für jede Tabelle eine andere. Je nach der Herstellung, wie konzentriert die Urannitratlösung war, wie lange geschüttelt wurde, wie lang die getrocknete Kohle vor dem Versuch liegen blieb, war nun die Verteilung des *Ur X* in der Kohle selbst von Fall zu Fall verschieden. Daher kommt es wohl, dass zwei Versuchsreihen, die bei genau der gleichen *HCl*-Konzentration, aber mit verschiedenen *Ur X*-Kohlen ausgeführt sind, nicht vollkommen identische Resultate liefern. Zwar gilt die angegebene Gleichung immer, aber das K und konst. sind in den beiden Fällen meist nicht gleich, sondern deutlich, wenn auch nur wenig verschieden. Aber deswegen verlieren die Versuche dieses Abschnittes nicht ihre hauptsächliche Bedeutung, die in dem Beweis liegt, dass wir es auch hier bei der Verteilung des *Ur X* zwischen Kohle und Säure wieder mit einem scharf definierten Gleichgewicht zu tun haben, und dass es nur weiterer ganz ähnlicher Versuche bedarf, um über die Natur der dabei wirksamen Kräfte ins Klare zu kommen.

Schon jetzt ist es auffallend, dass die Zeitkurven von den frühern im ersten Abschnitt so fundamental verschieden sind. Das legt den Gedanken nahe, dass wir es im zweiten Fall mit einem andern Körper zu tun haben als im ersten, dass die Salzsäure das *Ur X* chemisch angreift und es etwa aus einem Oxyd in ein Chlorid umwandelt. Die Auffassung würde auch die obige Gleichung ziemlich erklären. Denn wir könnten uns vorstellen, dass die Salzsäure nur bei sehr hoher Konzentration das *Ur X*-Oxyd in der Kohle vollständig zersetzt, bei geringerer nur teilweise. Im letztern Fall setzte sich dann c_K zusammen aus zwei Summanden, c_K^1 und c_K^2.

$$c_K = c_K^1 + c_K^2,$$

c_K^1 würde die Konzentration des Chlorides, c_K^2 die des Oxydes bedeuten. Letzteres geht, wie die Versuche mit Wasser beweisen, überhaupt nicht aus der Kohle heraus. c_K^2 bleibt also für alle Fälle konstant $= K$. Verteilt sich nun noch das Chlorid nach einem Henryschen Satz, dann muss die Beziehung zwischen c_L und c_K lauten:

$$c_L = \text{konst.}\,.(c_K - K),$$

d. h. wir bekommen die experimentell gefundene Gleichung.

Die lösende Wirkung der Salzsäure ist nun nicht spezifisch für sie allein. Sie kommt in gleichem Masse allen Säuren zu. Ich habe

einige mehr qualitative Versuche mit Salpetersäure und Schwefelsäure gemacht und gefunden, dass beide ungefähr gleich stark und ebenso als die Salzsäure wirken. Neutralsalze, wie oben das $NaNO_3$, üben keinen Einfluss aus, das *Ur X* geht nicht in die Lösung. Durch Basen wird es dagegen wieder, wie mir einige Versuche mit $NaOH$ zeigten, aus der Kohle herausgebracht, wenn auch lange nicht soviel als durch Salzsäuren. Dass Säuren und Basen hier so besonders wirksam sind, ist nicht weiter verwunderlich, denn sie werden ja selbst von Kohle sehr stark adsorbiert, sind also an der Oberfläche in hoher Konzentration vorhanden.

Noch einen sehr interessanten Vergleich des *Ur X* mit der induzierten Thoraktivität will ich hier erwähnen. Lerch[1]) hat die Zerfallsprodukte der Thoriumemanation dadurch auf einem Platinblech gesammelt, dass er es auf ein hohes Potential geladen über einem Thoriumsalz aufhing. Die induzierte Aktivität gelangte also auf einem ganz andern Weg an das Platin, als *Ur X* an die Kohle. Wenn man aber nun die Bleche mit Säuren, Basen, Salzlösungen usw. behandelt, dann findet man, dass die Thoriumprodukte durch genau die gleichen Reagenzien wieder aufgelöst werden als das *Ur X*. Die beiden Radioelemente verhalten sich hier vollkommen analog. Die folgende Zusammenstellung soll das noch etwas anschaulicher machen. In der ersten Reihe ist die Natur der Lösung angegeben, in der zweiten, wie stark sie die Thoriumaktivität auflöst (nach Lerch) und in der dritten, wie stark das *Ur X*.

Tabelle 40.

Art der Lösung	Ungefähre Menge der aufgelösten Thoriumaktivität	Ungefähre Menge des aufgelösten *Ur X*
HCl	sehr viel	sehr viel
HNO_3	„ „	„ „
H_2SO_4	„ „	„ „
KOH	viel, aber weniger als bei den Säuren	viel, aber weniger als bei den Säuren
H_2O (kalt)	nichts	nichts
H_2O (heiss)	wenig, aber doch nachweisbar	wenig, aber doch nachweisbar
Äther	nichts	nichts

Man sieht, der Parallelismus ist recht vollkommen, und er wird wohl auch für die Auffassung des Auflösungsvorganges selbst noch von Wichtigkeit werden.

Schluss.

Zu einer einheitlichen theoretischen Zusammenfassung und Erklärung des hier vorgebrachten Versuchsmaterials fehlt zwar vorläufig

[1]) Ann. d. Phys. [4] **12**, 745.

noch viel. Aber das ist nur natürlich in einem Fall, wo das behandelte Gebiet so ausserordentlich vielseitig ist, und ich mich ausserdem eigentlich nur auf eigene Versuche stützen konnte, da ähnliche Arbeiten beinahe noch ganz fehlen. Dagegen glaube ich gezeigt zu haben, dass der Weg, den ich in dieser Arbeit einschlug, zu einem guten Ziel zu führen verspricht, und dass nun auch ziemlich klar zutage liegt, wie man weiter vorzugehen hat. Zwei Dinge kommen da vor allem in Frage. Bei der Adsorption des *Ur X* durch ein festes Pulver ist es theoretisch recht hinderlich, dass dessen Oberfläche eine elektrische Ladung besitzt, die zudem noch mit der Natur der Lösung stark schwankt. Den Übelstand kann man vermeiden, wenn man einmal die Verteilung des *Ur X* zwischen zwei flüssigen Phasen, also nicht seine Adsorption, sondern Absorption misst. Man könnte da etwa Wasser und irgendeine organische Flüssigkeit, wie Äther, Alkohol, mit denen qualitative Versuche schon gemacht worden sind, verwenden. Zwischen zwei derartigen Lösungsmitteln verteilt sich das *Ur X* wahrscheinlich ausschliesslich auf Grund seiner Löslichkeit in ihnen. Elektrische Kräfte kommen nicht oder doch weniger stark in Frage, und infolgedessen kann man hier unter viel einfachern Bedingungen studieren, ob überhaupt und wie die Verteilung durch die Gegenwart anderer Radioelemente beeinflusst wird.

Zu weitern Experimenten ist ferner sehr verlockend, dass der elektrische Strom die Radioelemente mitführt. Hierüber sind schon ziemlich viel qualitative Versuche gemacht. Marckwald[1]) hat beispielsweise das Polonium elektrolytisch konzentriert, und Lerch das gleiche mit den Elementen der Thoriumgruppe getan. Ob aber die Radioelemente deswegen vom Strom transportiert werden, weil ihre Salze dissociiert sind, oder ob auch hier die radioaktive Ladung eine Rolle spielt, die Frage ist vorläufig noch offen, aber wohl auch entscheidbar, Denn dem quantitativen Experiment, speziell wieder beim *Ur X*, stehen gar keine Schwierigkeiten mehr im Wege. Versuche auf dem Gebiet könnten ausserdem einen Anhalt geben, zu welcher Gruppe von Elementen das *Ur X* chemisch gehört, was natürlich von besonderer Wichtigkeit wäre.

Abschliessend kann man wohl sagen, dass der physikalischen Chemie hier noch ein weites und fruchtbares Feld offen steht, und dass durch ihre Methoden die Radioaktivität in der Zukunft vielleicht am erfolgreichsten gefördert werden kann.

---

[1]) Physikalische Zeitschrift 4.

Zusammenfassung.

I. Es wird eine genaue Methode zur quantitativen Bestimmung des *UrX* in einer Urannitrat- oder irgendwelcher andern Salzlösung angegeben.

II. Die Verteilung des *UrX* zwischen Kohle und Urannitratlösung wird untersucht und gefunden:

a) Die Kohle nimmt das *UrX* zunächst sehr schnell, dann langsamer und langsamer auf, und nach ungefähr 10 Tagen ist ein Gleichgewicht erreicht.

b) Für dieses Gleichgewicht gilt die Gleichung $c_L = \text{konst.} \cdot c_K$.

c) Die Zeitkurve und der endliche Gleichgewichtszustand lassen sich erklären durch die Annahme, dass das *UrX* zunächst von der Kohle adsorbiert und dann später noch in sie hineindiffundiert, d. h. absorbiert wird.

d) Beim Gleichgewicht hängt der Wert des Bruches $c_L : c^K$ ab von der Urannitratkonzentration der Lösung. Er sinkt mit ihr und wird gleich 0, wenn sie gleich 0 wird.

e) $c_L : c_K$ ist ferner bei verschiedenen Urannitraten ebenfalls dann verschieden, wenn sie nicht vorher schon einmal mit Kohle geschüttelt worden sind.

f) Der Grund hierfür ist der, dass frisches Urannitrat ausser Uran *X* noch andere Radioelemente enthält, die die Adsorption beeinflussen.

g) Denn es zeigt sich, dass aus Urannitratlösungen, die nur wenig Thorium enthalten, das *UrX* überhaupt nicht adsorbiert wird.

III. Es werden Versuche über die Verteilung des *UrX* zwischen Kohle und einer Lösung, die kein Uran enthält, gemacht.

a) Wird Salzsäure benutzt, dann stellt sich das Gleichgewicht im Gegensatz zu IIa) schnell, schon nach wenigen Stunden, ein.

b) Für das Gleichgewicht gilt die Beziehung:

$$c_L = \text{konst.} \cdot (c_K - K).$$

c) Ebenso wie die Salzsäure wirken HNO_3 und H_2SO_4.

d) Durch Natronlauge wird das *UrX* ebenfalls aufgenommen, dagegen nicht durch Wasser, Salzlösungen, Äther.

e) In dieser Beziehung verhält sich das *UrX* genau wie die von Lerch untersuchten Zerfallsprodukte des Thoriums.

Diese Arbeit wurde ausgeführt in dem Muspratt-Laboratory der Universität zu Liverpool im Sommer- und Wintersemester 1908/09, Professor Donnan spreche ich für sein Interesse und die grosse Hilfe, die er mir jederzeit mit Rat und Tat gewährt hat, meinen herzlichsten Dank aus.

Bücherschau.

Die edlen und die radioaktiven Gase von Sir William Ramsay, K. C. B. Nobel Laur., Professor an der Universität London. Vortrag, gehalten im Österr. Ingenieur- und Architektenverein zu Wien. Leipzig, Akadem. Verl. 1908.

Die verblüffende Reihe glänzender Entdeckungen, mit welchen W. Ramsay unsere Kenntnisse über die in der atmosphärischen Luft enthaltenen indifferenten Gase seit 1894 berichtet hat, sind von ihrem Entdecker selbst in diesem Vortrage dargestellt. Von Lord Rayleighs Beobachtung, dass der atmosphärische Stickstoff etwas dichter sei als der aus chemischen Quellen gewonnene, ausgehend, gelangte der Autor zunächst dazu, durch Absorption des Stickstoffes mittels glühenden Magnesiums ein beigemischtes schwereres Gas, das er Argon nannte, abzutrennen. Es zeigte sich identisch mit jenem Gase, das, wie Rayleigh und lange vor ihm Priestley und dann Cavendish gefunden hatten, beim Durchschlagen elektrischer Funken durch ein Gemisch von Luft und Sauerstoff als Rückstand verbleibt. Bald nacher gelang der Nachweis, dass das von Dr. Hillebrand in Washington aus uranhaltigen Mineralien, insbesondere Cleveït, durch Auflösen in Säuren ausgetriebene Gas mit dem 1868 von Jannsen in der Sonne spektralanalytisch entdeckten und von Frankland und Lockyer Helium genannten Gase identisch sei. Die Bestimmung der Atomgewichte von Argon und Helium führten sodann auf Grund von Mendelejews „periodischem System" zur Vermutung, dass noch drei unentdeckte Gase existieren, deren erstes von Ramsay 1897 geradezu angekündigt und dann in dem Rückstand eines Quantums flüssiger Luft durch Spektralanalyse wirklich entdeckt wurde. Es erhielt den Namen Krypton. Durch fraktionierte Destillation eines Quantums verflüssigten Argons gelang es sodann, als flüchtigern Nebenbestandteil dieses Gases ein neues abzutrennen, dem der Name Neon gegeben wurde. Inzwischen war durch Olszewski, Dewar und Travers die Verflüssigung des Wasserstoffes bewerkstelligt worden. Mit Hilfe dieses gelang es auch, das Neon zu kondensieren und von dem ursprünglich beigemischten Helium, das der Verflüssigung widersteht, abzutrennen. In den Rückständen verflüssigter Luft wurde endlich durch Abdestillieren zuerst des Argons, dann des Kryptons ein wenigst flüchtiger Rest eines letzten Gases, des Xenons erhalten. So waren also in der kurzen Zeit von vier Jahren vier gänzlich neue, interessante Elemente entdeckt, durch welche die Lücken des periodischen Systems ausgefüllt erschienen. Alle diese Gase wurden in bezug auf Spektrum, Dichte, Atomgewicht, spez. Gewicht in flüssigem Zustande, Siedepunkt, Schmelzpunkt, kritische Daten genau untersucht. Der letzte Teil des Vortrages knüpft an die Entdeckungen des Radiums und der Emanationen durch das Ehepaar Curie an. Ramsay machte in Gemeinschaft mit Soddy die epochemachende Entdeckung der Umwandlung der Radiumemanation in Helium, dann die weitere, dass diese Emanation ein mächtiges chemisches Agens darstellt, welches Zersetzungen und Verbindungen bewerkstelligt mit einer bis nun nicht bekannten Wirkungskraft. Die beobachtete Abscheidung von Lithium aus einer Lösung von Kupfersulfat scheint allerdings, wie der Referent mündlich von Madame Curie er-

fahren hat, sich nicht zu bestätigen. Jedenfalls stehen wir, wie der Autor am Schlusse richtig bemerkt, am Ausgangspunkte wichtigster Entdeckungen und gewaltiger Umwälzungen der Wissenschaft.

Was den Vortrag Ramsays so sehr reizend macht, das ist die unbefangen offene und einfach schlichte Art und Weise, wie er die Geschichte seiner so wichtigen Entdeckungen erzählt. Es geht aus dieser Darstellung die eminente Experimentier- und Beobachtungsgabe hervor, welche diesen Forscher auszeichnet.

Zahlreiche Abbildungen von Apparaten, Spektren, sowie Bilder von Priestley und Cavendish illustrieren die Brochüre. *L. Pfaundler.*

Naturwissenschaftliche Vorträge in gemeinfasslicher Darstellung von Albert Ladenburg, Leipziger Akademische Verlags-Gesellschaft 1908. Preis gebunden M. 10.—.

Unter obigem Titel veröffentlicht der rühmlichst bekannte Chemiker A. Ladenburg eine Sammlung von elf Vorträgen grösstenteils aus dem Gebiete der theoretischen Chemie, welche er im Verlaufe von vierzig Jahren bei verschiedener Gelegenheit gehalten hat. Da in dieser Zeit manches veraltet ist, so wurden die Lücken durch Umarbeitung und ergänzende Anmerkungen ausgefüllt. Diese Vorträge sind von sehr verschiedenem wissenschaftlichen Range, je nach dem Publikum, für welches sie berechnet waren; alle aber sind sehr klar und leicht verständlich geschrieben.

Die ersten drei wenden sich an einen gebildeten, aber chemisch noch nicht unterrichteten Hörerkreis und vermitteln ihm die theoretischen Grundlagen der Chemie, soweit dies ohne Experimente möglich ist. Der vierte Vortrag über Stereochemie setzt sich ein höheres Ziel; das chemisch vorgebildete Publikum wird da mit den Gründen bekannt gemacht, welche die Chemiker veranlasst haben, die flächenmässige Darstellung der chemischen Verbindungen durch eine räumliche Darstellung ihrer Struktur zu ersetzen. Es kommen dabei insbesondere die so hochinteressanten Spaltungen optisch inaktiver racemischer Verbindungen in optisch aktive zur Sprache, an deren Forschungen der Autor mit rühmlichem Erfolge beteiligt war. Die folgenden beiden Vorträge sind so populär gehalten, dass sie allenfalls auch in einer höhern Töchterschule auf Verständnis rechnen könnten. Damit soll aber nichts Abträgliches gesagt sein; es ist ja bekanntlich desto schwieriger, verständlich vorzutragen, je grösser der Abstand der Vorbildung zwischen Lehrer und Hörer ist. Der Verfasser bewährt sich hierbei als ein sehr geübter Lehrer.

Der siebente Vortrag, eine Rektoratsrede, ist eine musterhaft verfasste, schön abgerundete Darstellung der Spektralanalyse, in welcher die Geschichte und die triumphierenden Erfolge dieser Disziplin auch auf dem astronomischen Gebiete übersichtlich vorgeführt werden. Der achte Vortrag ist eine gedrängte Monographie des Ozons und berichtet auch über den Anteil, den der Verfasser an seiner Erforschung genommen hat.

Auf höherer wissenschaftlicher Stufe steht der neunte Vortrag über das Zeitalter der organischen Chemie. Er bietet eine sehr schön gelungene, reichhaltige historische Übersicht über die Entwicklung dieser modernen Wissenschaft von der Entdeckung der Isomerien an bis zur Ausbildung der Strukturchemie und der chemischen Synthesen organischer Verbindungen, zu deren Ausbau der Verfasser zahlreiche wertvolle Bausteine beigetragen hat. Daran reiht sich noch eine ge-

drängte Aufzählung der wichtigsten Entdeckungen der unorganischen Chemie. Wir sind überzeugt, dass jeder naturwissenschaftlich Gebildete diesen Vortrag mit grossem Interesse und Genusse lesen wird.

Der zehnte Vortrag gibt eine gedrängte, aber sehr übersichtliche Darstellung der überraschenden Entdeckungen über das Radium und die Radioaktivität, die Umwandlung der Elemente usw.

Diese zehn Vorträge halten sich ausschliesslich auf naturwissenschaftlichem Boden speziell der Chemie, Physik und Astronomie. Sie sind sämtlich mit akademischer Sorgfalt verfasst und stellenweise durch Abbildungen über Experimente illustriert. Der letzte elfte Vortrag: „Über den Einfluss der Naturwissenschaften auf die Weltanschauung", gehalten auf der Naturforscherversammlung in Kassel 1903, wirft Streiflichter auf die Kultur der Alten, die Schatten des Mittelalters, das Erwachen des Humanismus, die Entdeckung der wichtigsten Naturgesetze, beschäftigt sich dann mit heiklen Fragen über die Persönlichkeit und die Unsterblichkeit der Seele und schliesst mit dem Hinweis, dass die Freiheit der Individuen und der Völker am meisten durch die Fortschritte der Naturwissenschaften gehemmt worden sei. Die heftigen Anfeindungen, die sich der Verfasser durch diesen Vortrag zugezogen hat, sucht er in einem Epilog zu dem Vortrage abzuwehren, in welchem er sich unter Aufrechthaltung seines Standpunktes gegen Angriffe zu verteidigen sucht, die er als unberechtigt erklärt. *L. Pfaundler.*

Elektrolytische Schnellmethoden. Elektroanalyse unter Bewegen von Elektrolyt oder Elektrode von A. Fischer. (Die chemische Analyse, herausgegeben von B. M. Margosches, Bd. 4/5.) 304 S. Stuttgart, F. Enke 1908. Preis M. 9.40.

Es hatte sich bereits mehrfach Gelegenheit geboten, in diesen Spalten auf die praktisch bedeutsame Wendung hinzuweisen, welche die Elektroanalyse durch die Einführung des einfachen Gedankens erfahren hat, die Ausscheidung der Ionenprodukte an den Elektroden nicht mehr allein auf die Wanderung und Diffusion der Ionen zu begründen, sondern durch mechanische Bewegung den Erfolg zu beschleunigen. Der wesentliche Nachteil der ältern Methoden, dass sie lange Zeit beanspruchten und daher die ohnedies bereits fast unerschwinglich teuer gewordenen Platingeräte unbillig lange für jede einzelne Arbeit beanspruchten (abgesehen von der allgemein sehr grossen technischen Bedeutung geschwinder Methoden), ist durch diese glückliche, an verschiedenen Stellen gleichzeitig entstandene Wendung sehr erfolgreich beseitigt worden.

Der vorliegende Band bringt insbesondere die Erfahrungen, welche im Classenschen Laboratorium mit diesem Verfahren gewonnen worden sind, und seine Bedeutung liegt demgemäss wesentlich in diesem praktischen Teile. Vorausgeschickt ist eine ziemlich ausgedehnte theoretische Einleitung, bei welcher der Verfasser die neuern Forschungen über die Theorie der Lösungs- und Reaktionsgeschwindigkeit an heterogenen Grenzflächen für die Kennzeichnung der neuen Methoden benutzt hat. *W. O.*

Druck von Poeschel & Trepte in Leipzig.

ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

LXVII. BAND. 3. HEFT

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN